

**Vollständige Berechnung der
Elektronenenergien u. magnetischen Momente
der Konfigurationen d^4 und d^6
auf der Grundlage der Ligandenfeldtheorie**

**von Stefan Kremer
aus Eutingen**

1972  480

**Vollständige Berechnung der
Elektronenenergien u. magnetischen Momente
der Konfigurationen d^4 und d^6
auf der Grundlage der Ligandenfeldtheorie**

**von Stefan Kremer
aus Eutingen**



Vollständige Berechnung der Elektronenenergien und
magnetischen Momente der Konfigurationen d^4 und d^6
auf der Grundlage der Ligandenfeldtheorie

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt
von
Stefan Kremer
aus
Eutingen

Als Dissertation genehmigt von der
Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 13. Juli 1972

Dekan: Professor Dr. K. Jacobs

1. Berichterstatter: Univ.-Doz. Dr. E. König

2. Berichterstatter: Professor Dr. H. Wegener

*Rechts
17.7.1972*

Inhaltsverzeichnis

	Seite
I) Einleitung	1
II) Definitionen und theoretische Grundlagen	7
1) Drehimpulsoperatoren.	7
2) Kopplung von Drehimpulsen.	8
3) Kugelflächenfunktionen.	10
4) Der Rotationsoperator.	11
5) Symmetriepoperatoren.	13
6) Projektionsoperatoren.	14
7) Kopplungskoeffizienten der Symmetriegruppen.	16
8) Symmetrieadaptierte Funktionen.	18
9) Die Bedingung der Zeitumkehr.	21
10) Antisymmetrische Wellenfunktionen.	25
11) Irreduzible Tensoroperatoren.	30
12) Matricelemente der irreduziblen Tensoroperatoren.	35
a) Wigner-Eckart-Theorem.	35
b) Matricelemente von zusammengesetzten Systemen.	37
c) Matricelemente von Mehrelektronensystemen.	39
d) Spezielle Kopplungskoeffizienten.	41
III) Ligandenfeldtheorie	44
1) Methode des starken Feldes.	49
a) Elektronenwechselwirkung.	49
b) Spin-Bahn-Kopplung.	51
c) Ligandenfeld.	54

2) Methode des starken Feldes.	59
a) Ligandenfeld.	59
b) Elektronenwechselwirkung.	60
c) Spin-Bahn-Kopplung.	62
3) Magnetische Suszeptibilität.	65
IV) Ergebnisse	71
V.A) Diskussion der Methode	96
V.B) Diskussion der numerischen Ergebnisse	99
1) Parameter.	101
2) Konfiguration d^4	102
a) Freies Ion.	102
b) Oktaedrisches Ligandenfeld.	103
c) Tetraedrisches Ligandenfeld.	107
3) Konfiguration d^6 .	109
a) Freies Ion.	109
b) Oktaedrisches Ligandenfeld.	110
c) Tetraedrisches Ligandenfeld.	113
4) Vergleich mit experimentellen Daten.	116
VI) Zusammenfassung	119
VII) Literaturverzeichnis	121
Anhang I	125
Anhang II	127
Anhang III	140

I) Einleitung

In den meisten Atomen vervollständigen die Elektronen bei der Bildung von Ionen eine nichtabgeschlossene Schale. Ein solcher Zustand ist diamagnetisch, nicht entartet und wird als 1S Zustand bezeichnet. Eine Ausnahme von dieser Regel bilden jedoch die Ionen der Übergangsmetalle, der "Seltene Erden" und der "Actiniden", die im allgemeinen eine unvollständige 3d, 4d, 5d, 4f bzw. 5f Schale aufweisen. Als freie Ionen haben sie demzufolge entartete, paramagnetische Grundzustände.

In Festkörpern oder in Lösung ist jedes derartige Ion jedoch im allgemeinen von anderen Ionen oder Molekülen umgeben, so daß unter dem Einfluß des so entstehenden äußeren elektrischen Feldes die Entartung der Energien des freien Ions zum Teil aufgehoben wird. Eine exakte Theorie der Elektronenzustände müßte nun das Ion mit seiner Umgebung als großes Molekül betrachten. Untersuchungen dieser Art - unter Benutzung von Hartree-Fock-Funktionen sowohl für das zentrale Ion wie auch für die nächsten Ionen oder Moleküle in der Umgebung - wurden in begrenzter Anzahl durchgeführt¹⁾²⁾. Obwohl hierbei der rechnerische Aufwand groß ist, sind die mit dem Experiment erhaltenen Übereinstimmungen nicht überzeugend.

Es erwies sich nun als gute Näherung, den Einfluß der nächsten Umgebung in Form eines elektrostatischen Potentials zu approximieren, das allein auf die Elektronen

der nichtabgeschlossenen Schalen wirkt. Dieses sogenannte "Kristall"- oder "Ligandenfeld" zusammen mit der Elektronenwechselwirkung, der Spin-Bahn-Kopplung und anderen magnetischen Effekten verursacht demnach eine Aufspaltung der Elektronenzustände in eine Reihe von Termen, welche die Behandlung der physikalischen Eigenschaften dieser Verbindungen ermöglicht.

In ihrer ursprünglichen Form wurde diese Theorie der Elektronenzustände von Bethe³⁾, Van Vleck⁴⁾ und Kramers⁵⁾ begründet. Sie basiert im wesentlichen auf einem elektrostatischen Modell, in dem sich die einzelnen Elektronen sowohl in einem rotationssymmetrischen Zentralfeldpotential befinden als auch in einem elektrostatischen äußeren Feld mit bestimmten Transformationseigenschaften. Die Wechselwirkung der Elektronen untereinander, der Einfluß des Ligandenfeldes, wie auch die magnetischen Wechselwirkungen werden mit Hilfe der quantenmechanischen Störungstheorie behandelt, wobei durch die Molekülsymmetrie bestimmte Transformationseigenschaften zur Vereinfachung der auftretenden Matrizen herangezogen werden können.

Auf der Basis aller aus einer Elektronenkonfiguration resultierender Zustände berechneten Tanabe und Sugano⁶⁾ die Aufspaltung der Terme der Konfigurationen d^1 bis d^9 unter dem Einfluß eines Ligandenfeldes oktaedrischer Symmetrie mit der Methode des starken Feldes⁷⁾. Ähnliche Rechnungen innerhalb der Methode des schwachen

Feldes wurden von Orgel⁸⁾ publiziert. Dabei wurde die Abhängigkeit der Energiezustände vom Ligandenfeldparameter Dq für jede der behandelten Konfigurationen in Diagrammen dargestellt ("Tanabe-Sugano-Diagramme" bzw. "Orgel-Diagramme"). In dieser Form hat die Ligandenfeldtheorie Eingang in moderne Lehrbücher der anorganischen und physikalischen Chemie gefunden.

Die Einführung der Spin-Bahn-Kopplung verursacht eine teilweise Aufhebung der Entartung der einzelnen Terme, die zu zahlreichen Aufspaltungen und Wechselwirkungen führt. Für die Konfigurationen d^1, d^9 ⁹⁾), d^2, d^8 ¹⁰⁾ und d^3, d^7 ¹¹⁾12)13)14) wurden die vollständigen Spin-Bahn-Kopplungsmatrizen nach den Methoden des starken und schwachen Feldes berechnet und übereinstimmende Ergebnisse erhalten^{&)}. Die bekanntesten Arbeiten sind hierbei diejenigen von Lier und Ballhausen¹⁰⁾ (d^2, d^8) sowie von Runciman und Schroeder¹¹⁾, Eisenstein¹²⁾ und Lier¹³⁾ (d^3, d^7). Für die Konfigurationen d^4, d^6 und d^5 wurden innerhalb der Methode des

+) Wie sich zeigen läßt, ist die numerische Behandlung der Konfiguration d^n im Rahmen der Ligandenfeldtheorie der von d^{10-n} äquivalent.

&) Beide Methoden, die sich durch unterschiedliche Ein-Elektronenfunktionen auszeichnen, führen zu denselben Energien aber zu unterschiedlicher Charakterisierung der Elektronenzustände.

starken Feldes die Matrizen der Spin-Bahn-Wechselwirkung von Schroeder¹⁵⁾¹⁶⁾ berechnet. Andererseits haben Dunn und Li¹⁷⁾¹⁸⁾ die Methode des schwachen Feldes auf dieselben Konfigurationen angewandt. Die Berechnungen der letzten Autoren stellten sich jedoch als fehlerhaft heraus¹⁹⁾²⁰⁾, so daß es zweifelhaft erschien, ob die vorliegenden Matrixelemente überhaupt sinnvoll eingesetzt werden können.

Im Hinblick auf die Theorie des Paramagnetismus in Übergangsmetallkomplexen wurden in den Konfigurationen d^1 , d^9 ²¹⁾ und d^2 , d^8 ²¹⁾ bisher nur Rechnungen auf der Basis des Grundzustands durchgeführt. Für die Konfigurationen d^3 , d^7 wurden die magnetischen Eigenschaften zwar mit einer vollständigen Basis berechnet, dabei jedoch Vereinfachungen benutzt, die nur in schweren Übergangsmetallkomplexen gerechtfertigt sind¹²⁾. Bei der Behandlung des Paramagnetismus von Komplexen mit d^4 , d^6 -Konfiguration wurde lediglich der Grundzustand²¹⁾ und zum Teil ein angeregter Zustand²²⁾ in den Berechnungen berücksichtigt. Dabei konnte natürlich keine Abhängigkeit der magnetischen Momente von den üblichen Ligandenfeldparametern erhalten werden. Mit der Methode des starken Feldes durchgeführte Berechnungen der magnetischen Momente der Konfiguration d^4 , d^6 in schweren Übergangsmetallionen unter Einschluß aller Zustände, allerdings unter gleichzeitiger Vernachlässigung bestimmter magnetischer Wechselwirkungen, stellten sich zum Teil als fehlerhaft heraus²³⁾²⁴⁾²⁵⁾.

In den letzten Jahren konnten die Elektronenspektren der Übergangsmetallionen mit zunehmender Differenziert-heit gemessen werden. Die beobachtete Feinstruktur der Banden wurde im allgemeinen dem Einfluß der Spin-Bahn-Kopplung zugeschrieben. Diese Tatsache läßt es als wünschenswert erscheinen, Diagramme für die Anregungsenergien als Funktion von Dq zu berechnen, bei denen die Wirkung der Spin-Bahn-Kopplung berücksichtigt wurde. Solche Diagramme könnten für den direkten Vergleich mit gemessenen Elektronenspektren verwendet werden.

Ebenso wurden in den letzten Jahren in zunehmendem Ausmaß magnetische Eigenschaften von Komplexionen der Übergangsmetalle ausgehend von relativ hohen Temperaturen bis zum Bereich kryogener Temperaturen (4.2°K) gemessen. Die Theorie des Paramagnetismus von Übergangsmetallionen beschränkt sich jedoch im allgemeinen auf die Betrachtung der Eigenschaften des Grundzustands. Obwohl in dieser Beschränkung der größte Teil der magnetischen Wechselwirkungen berücksichtigt ist, ist dieses Vorgehen unbefriedigend, solange keine Angaben über das Ausmaß der Näherung vorliegen. Außerdem zeigen detaillierte Untersuchungen eine explizite Abhängigkeit der magnetischen Eigenschaften von den üblichen Ligandenfeldparametern Dq , B , C , ζ und k , die nur in der vollständigen Behandlung berücksichtigt sind.

Im folgenden soll daher im Rahmen der Ligandenfeldtheorie eine vollständige Behandlung (d.h. eine Behandlung unter Einschluß der Spin-Bahn-Kopplung) der Konfi-

gurationen d^4, d^6 bei oktaedrischer und tetraedrischer Symmetrie vorgenommen werden. Die Berechnung der vollständigen Energiematrizen soll dabei nach den zwei voneinander unabhängigen Methoden des starken und schwachen Feldes vorgenommen werden, um eine Kontrolle der Ergebnisse zu gewährleisten. Anschließend soll das magnetische Moment als Funktion der bekannten Parameter des Ligandenfeldes, der Elektronenwechselwirkung, der Spin-Bahn-Kopplung und der "Orbitalreduktion" Dq, B, C, ζ und k nach beiden Methoden bestimmt werden.

Die Anwendung der im folgenden dargestellten Operatormethoden machte die Berechnung ohne die sonst notwendigen Beschränkungen möglich. Obwohl in der Literatur die Theorie der irreduziblen Tensoroperatoren und die Eigenschaften von Symmetriegruppen öfters behandelt wurden, mußten zahlreiche Beziehungen von grundlegenden Definitionen ausgehend abgeleitet werden. Dies war insbesondere deshalb notwendig, da im allgemeinen keine einheitlichen Phasenrelationen existieren.

Damit bekommt die vorliegende Arbeit einen wesentlich allgemeineren Charakter als den Berechnungen innerhalb der Konfiguration d^4, d^6 allein zukommen würde. Die aufgestellten allgemeinen Beziehungen für die verschiedenen Matrixelemente lassen sich bei Rechnungen innerhalb anderer Elektronenkonfigurationen auch niedriger Symmetrie einsetzen. Ebenso lassen sich die aufgebauten Rechenprogramme in dieser allgemeinen Weise zu Berechnungen angeregter Elektronenzustände und des Magnetismus von Übergangsmetallverbindungen verwenden.

II) Definitionen und theoretische Grundlagen

1) Drehimpulsoperatoren.

Im Unterschied zur klassischen Mechanik ist der Drehimpuls $\vec{J}$ in der Quantenmechanik kein einfacher Vektor, sondern ein Vektoroperator dessen Komponenten $\vec{J}_x$, $\vec{J}_y$ und $\vec{J}_z$ nicht vertauschbar sind. Der Vektoroperator $\vec{J}$ ist im allgemeinen durch die Kommutationsregeln⁺⁾ seiner Komponenten

$$[\vec{J}_x, \vec{J}_y] = i\vec{J}_z, \quad [\vec{J}_y, \vec{J}_z] = i\vec{J}_x, \quad [\vec{J}_z, \vec{J}_x] = i\vec{J}_y \quad (1)$$

definiert. Ein solcher Operator ist dann ein Drehimpulsoperator, wenn seine Komponenten physikalische Observable sind²⁶⁾, d.h. wenn sie mit dem Hamiltonoperator kommutieren.

Die Verschiebungsoperatoren $\vec{J}_\pm$ sind durch die Komponenten $\vec{J}_x$ und $\vec{J}_y$ in der folgenden Weise definiert:

$$\vec{J}_\pm = (\vec{J}_x \pm i\vec{J}_y) \quad (2)$$

Unter Benutzung von (1) folgen hieraus die Kommutationsregeln

$$[\vec{J}_z, \vec{J}_\pm] = \pm \vec{J}_\pm \quad \text{bzw.} \quad [\vec{J}_+, \vec{J}_-] = 2\vec{J}_z$$

Die Operatoren $\vec{J}_\pm$ sind hermitisch konjugiert. Für die oben eingeführten Drehimpulsoperatoren $\vec{J}^2 = \vec{J}_x^2 + \vec{J}_y^2 + \vec{J}_z^2$ und $\vec{J}_z$ gelten die folgenden Eigenwertgleichungen

$$\vec{J}^2 |JM\rangle = J(J+1) |JM\rangle$$

$$\vec{J}_z |JM\rangle = M |JM\rangle$$

Das Verhalten der Eigenfunktionen $|JM\rangle$ gegenüber dem Operator

+) Im folgenden soll $\hbar/2\pi = 1$ angenommen werden.

$\vec{J}_{\pm}$ wird durch

$$\vec{J}_{\pm} |JM\rangle = \sqrt{(J \mp M)(J \pm M + 1)} |JM \pm 1\rangle$$

dargestellt. Zu einem definierten Wert der Quantenzahl J gibt es $(2J+1)$ Eigenfunktionen $|JM\rangle$. Diese werden durch $\vec{J}_{\pm}$ ineinander übergeführt und bilden dann einen orthonormierten Funktionssatz, wenn

$$\vec{J}_{\pm} |JM\rangle = c_M |JM \pm 1\rangle$$

gilt, wobei

$$|c_M|^2 = (J \mp M)(J \pm M + 1)$$

ist. Dabei sind die Phasen der $(2J+1)$ Funktionen $|JM\rangle$ zunächst nicht bestimmt. Um die Phasen festzulegen, wird c_M als positiv und reell definiert²⁷⁾.

2) Kopplung von Drehimpulsen.

Im allgemeinen hat man in der Quantenmechanik nicht isolierte Systeme mit einem einzigen Drehimpuls zu betrachten. Entweder ein System enthält mehrere Drehimpulse, die zu einem Gesamtdrehimpuls koppeln oder es handelt sich um zusammengesetzte Systeme, deren Drehimpulse miteinander in Wechselwirkung treten. Der einfachste Fall ist der eines Systems, dessen Gesamtdrehimpuls J die Summe von zwei Drehimpulsen j_1 und j_2 bildet. Nehmen wir an, $|\beta j_1 m_1\rangle \cdot |\gamma j_2 m_2\rangle$ ist Eigenfunktion des kommutierenden Operatorsatzes $\vec{H}$, $\vec{J}_1^2$, $\vec{J}_2^2$, $\vec{J}_{1z}$ und $\vec{J}_{2z}$ und $|\alpha JM\rangle$ ist eine Eigenfunktion des kommutierenden Operatorsatzes $\vec{H}$, $\vec{J}^2$, $\vec{J}_1^2$, $\vec{J}_2^2$ und $\vec{J}_z$. Dann sind die Produkt-

funktionen der $(2j_1+1)$ Eigenfunktionen $|j_1 m_1\rangle^{+)}$ und der $(2j_2+1)$ Eigenfunktionen $|j_2 m_2\rangle$ durch eine unitäre Transformation^{&)}

$$|j_1 j_2, JM\rangle = \sum_{m_1, m_2} |j_1 j_2 m_1 m_2\rangle \cdot \langle j_1 j_2 m_1 m_2 | JM \rangle \quad (3a)$$

mit den $(2J+1)$ Eigenfunktionen $|JM\rangle$ verbunden. Aus der Summendarstellung des Gesamtdrehimpulses $\vec{J} = \vec{j}_1 + \vec{j}_2$ bzw. seiner z-Komponente $\vec{J}_z = \vec{j}_{1z} + \vec{j}_{2z}$ lassen sich für die in (3a) definierten Vektorkopplungskoeffizienten oder Wigner-Koeffizienten²⁸⁾ die einschränkenden Bedingungen ableiten:

$$j_1 + j_2 \geq J \geq |j_1 - j_2| \quad \text{und} \quad M = m_1 + m_2$$

Die Koeffizienten von (3a) sind als reell definiert. Ihre algebraischen Eigenschaften sind ausführlich beschrieben²⁸⁾²⁹⁾³⁰⁾.

Die Umkehrung der Kopplungsreihenfolge in (3a) führt zu einem Phasenfaktor entsprechend

$$\langle JM | j_1 j_2 m_1 m_2 \rangle = (-1)^{j_1 + j_2 - J} \langle JM | j_2 j_1 m_2 m_1 \rangle \quad (4)$$

Für die Koeffizienten von (3a) werden im folgenden die Symmetrieeigenschaften der Racah-V-Symbole angenommen³¹⁾.

Aus der Orthonormiertheit der Funktionen in (3a) folgen für die Koeffizienten die Orthogonalitätsbeziehungen

$$\sum_{j, M} \langle j_1 j_2 m_1 m_2 | JM \rangle \langle j'_1 j'_2 m'_1 m'_2 | JM \rangle = \delta(J, J') \delta(M, M') \quad (5)$$

$$\sum_{m_1, m_2} \langle j_1 j_2 m_1 m_2 | JM \rangle \langle JM | j_1 j_2 m'_1 m'_2 \rangle = \delta(m_1, m'_1) \delta(m_2, m'_2) \quad (6)$$

+) Im folgenden werden die zusätzlichen Quantenzahlen α, β und γ nicht geschrieben.

&) $|j_1 j_2 m_1 m_2\rangle$ steht für $|j_1 m_1\rangle \cdot |j_2 m_2\rangle$

Außerdem erhält man aus (5) die Umkehrung von (3a)

$$|j_1 j_2 m_1 m_2\rangle = \sum_{JM} |JM\rangle \langle JM | j_1 j_2 m_1 m_2 \rangle$$

die für die Entkopplung eines zusammengesetzten Systems gilt

Die Kopplung bzw. Entkopplung von drei und mehr Drehimpulsen steht in engem Zusammenhang mit dem sogenannten "Racah-W-Koeffizienten", $W(abcd, ef)$ ³¹⁾. Dieser Koeffizient ist im allgemeinen als Transformationskoeffizient definiert (vgl. Abschn. II.10.). Damit gleichbedeutend läßt sich $W(abcd, ef)$ als Zusammenfassung von vier Vektorkopplungskoeffizienten schreiben²⁹⁾,

$$W(abcd, ef) = \left[(2e+1)(2f+1) \right]^{-\frac{1}{2}} \sum_{\alpha, \beta} \langle ab \alpha \beta | e \alpha + \beta \rangle \cdot \langle e d \alpha + \beta \varphi - \alpha - \beta | c \varphi \rangle \cdot \langle b d \beta \varphi - \alpha - \beta | f \varphi - \alpha \rangle \cdot \langle a f \alpha \varphi - \alpha | c \varphi \rangle \quad (7)$$

Ein algebraischer Ausdruck für die $W(abcd, ef)$ ist bei Racah³¹⁾ angegeben.

3) Kugelflächenfunktionen.

Als Eigenfunktionen der Drehimpulsoperatoren $\vec{L}^2$ und $\vec{L}_z$ sind die Kugelflächenfunktionen oder die "Sphärisch-Harmonischen" in folgender Weise definiert²⁶⁾:

$$\begin{aligned} |\ell m\rangle &= Y_{\ell m}(\theta, \varphi) \\ Y_{\ell m}(\theta, \varphi) &= \Theta_{\ell m}(\theta) \cdot \varphi_m(\varphi) \\ \varphi_m(\varphi) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi} & m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \\ \Theta_{\ell m}(\theta) &= (-1)^m \left[\frac{(2\ell+1)(\ell-m)!}{2(\ell+m)!} \right]^{\frac{1}{2}} P_{\ell m}(\cos \theta) & m \geq 0 \\ \Theta_{\ell m}(\theta) &= (-1)^m \Theta_{\ell, |m|}(\theta) & m < 0 \end{aligned}$$

Die $P_{\ell m}(\cos \Theta)$ sind die assoziierten Legendrepoly-nome³²⁾.

Zur Festlegung der Phasen wird $Y_{\ell 0}(\Theta, 0)$ als reell und positiv angenommen²⁷⁾

$$Y_{\ell 0}(\Theta, 0) = \sqrt{\frac{2\ell+1}{4\pi}} \quad (8)$$

Die Gesamtheit der $(2\ell+1)$ Funktionen $|\ell m\rangle$ erhält man durch Anwendung der Verschiebungsoperatoren $\vec{J}_{\pm}$ nach

$$|\ell m\rangle = \left[\frac{(\ell \pm m)!}{(2\ell)!(\ell \mp m)!} \right]^{\frac{1}{2}} \ell_{\mp}^{\ell \mp m} |\ell \pm \ell\rangle$$

Mit der obigen Phasenkonvention folgt dann für die konjugiert-komplexen Funktionen

$$|\ell m\rangle^* = (-1)^m |\ell -m\rangle \quad (9)$$

Eine andere Normierung der Phasen

$$|\ell m\rangle = i^{\ell} Y_{\ell m}(\Theta, \Phi) \quad (10)$$

erleichtert die Verwendung dieser Funktionen bei Berücksichtigung der Zeitumkehrbedingung (vgl. Abschn. II.9.)³³⁾.

4) Der Rotationsoperator.

In enger Beziehung zum Gesamtdrehimpulsoperator $\vec{J}$ steht der Operator der dreidimensionalen Rotation $R(\alpha, \beta, \gamma)$. Beide Operatoren sind Konstante der Bewegung⁺, d.h. sie kommutieren mit dem Hamiltonoperator. Die infinitesimale Rotation²⁶⁾ eines Systems um den Winkel α um die z-Achse erfolgt durch den Operator

$$R(\alpha) = (1 - i\alpha \cdot (\vec{J} \cdot \vec{z})) = (1 - i\alpha \vec{J}_z)$$

+) Messiah²⁶⁾ S.210

Hieraus ergibt sich für den Operator der dreidimensionalen Rotation der folgende Ausdruck:

$$R(\alpha, \beta, \gamma) = e^{-i\gamma J_z} e^{-i\beta J_y} e^{-i\alpha J_z} \quad (11)$$

Der Operator von (11) steht somit für drei nacheinander durchzuführende Rotationen^{&)}. Zuerst wird das System um den Winkel α um die z-Achse gedreht. Dann folgt eine Rotation um β um die neue y' -Achse, und schließlich eine Drehung des Systems um den Winkel γ um die neue z' -Achse.

Dabei ist R ein unitärer Operator,

$$R^{-1} = R^\dagger \quad \text{bzw.} \quad R \cdot R^\dagger = R^\dagger \cdot R = I$$

Die unitäre Matrix des Operators R bezüglich des Gesamtdrehimpulses $\vec{J}$ und der z-Komponente $\vec{J}_z$ ist durch

$$\langle aJM | R(\alpha, \beta, \gamma) | aJM \rangle = D_{M'M}^J(\alpha, \beta, \gamma) \quad (12)$$

definiert, wobei a für zusätzliche Quantenzahlen steht. Die Phasen der Rotationsmatrix D hängen von den Phasen der Funktionen $|JM\rangle$ und von der Definition der Eulerschen Winkel (α, β, γ) ab. Aus der Definition der Rotationsmatrix ergibt sich für den Rotationsoperator und die Funktion $|JM\rangle$

$$R(\alpha, \beta, \gamma) | aJM \rangle = \sum_{M'} | aJM' \rangle \cdot D_{M'M}^J(\alpha, \beta, \gamma) \quad (13)$$

Andererseits folgt aus (13), daß die $(2J+1)$ Funktionen $|JM\rangle$ Eigenfunktionen von $\vec{J}^2$ und $\vec{J}_z$ sind und durch $\vec{J}_z$ in-

&) Zur Definition der Euler-Winkel (α, β, γ) vgl. Fano und Racah³⁰⁾. In dieser Arbeit wurde die Konvention von Brink und Satchler²⁹⁾ verwendet, so daß der Operator von (11) das System um die Eulerschen Winkel (α, β, γ) dreht.

einander übergeführt werden. Wie aus (11) ersichtlich, ist der Rotationsoperator R nur eine Funktion der Komponenten von $\vec{J}$ und verändert $\vec{J}$ nicht.

Die $(2J+1)$ Funktionen $|JM\rangle$ bilden nach (13) eine Basis der irreduziblen Darstellung D^J der dreidimensionalen Rotationsgruppe R_3 ³⁴⁾ und damit ebenso eine Basis eines gegen Rotation invarianten irreduziblen Vektorraumes.

5) Symmetrieeoperatoren.

Wirkt auf einen Satz A von orthonormierten Funktionen $|a_k\rangle$ ein Operator R einer Symmetriegruppe, so transformiert sich die Funktion $|a_k\rangle$ nach der Transformationsgleichung

$$R |a_k\rangle = \sum_{\ell} |a_{\ell}\rangle \langle a_{\ell} | R | a_k \rangle$$

Die Matrix $D(R)$ mit den Elementen $\langle a_{\ell} | R | a_k \rangle$ bildet dabei eine Darstellung der betreffenden Symmetriegruppe, während der Satz von Funktionen $|a_k\rangle$ die Basis der Darstellung bildet. Die Funktion $|a_{\ell}\rangle$ ist dabei der ℓ -ten Komponente der Darstellung zugeordnet.

Ebenso kann ein Operator P_k entsprechend seinem Transformationsverhalten gegenüber einem unitären Operator R der Symmetriegruppe klassifiziert werden,

$$R \cdot P_k \cdot R^{-1} = \sum_{\ell} P_{\ell} \langle a_{\ell} | R | a_k \rangle$$

Von besonderem Interesse sind die symmetrischen Operatoren, für die die Beziehung

$$P_k = R \cdot P_k \cdot R^{-1}$$

gilt. Für diese Operatoren läßt sich zeigen, daß die Matrix-

elemente zwischen Funktionen verschiedener Darstellungen oder zwischen verschiedenen Komponenten der gleichen Darstellung verschwinden (vgl. "Gruppenauswahlregeln", z.B. Heine³⁵⁾, Golding³⁶⁾).

6) Projektionsoperatoren³⁷⁾³⁸⁾.

Eine allgemeine Funktion $|A\rangle$ sei nach

$$|A\rangle = \sum_k^n c_k |a_k\rangle$$

entwickelbar. Dabei bilden die $|a_k\rangle$ einen vollständigen Satz von n Basisfunktionen. Definieren wir einen Operator P_k so, daß

$$P_k |A\rangle = c_k |a_k\rangle \quad k = 1, 2, \dots, n$$

gilt, dann wählt dieser aus den n Komponenten der Basis die k -te Basisfunktion aus. Der Operator soll linear sein und folgenden Bedingungen genügen:

$$P_k^2 = P_k \quad \text{bzw.} \quad P_k \cdot P_j = 0 \quad k \neq j$$

Ebenso soll die Summe der Operatoren

$$\sum_k^n P_k = I$$

die Identität I ergeben.

Ein orthonormierter Satz von Basisfunktionen transformiere sich wie die Darstellung einer Symmetriegruppe G . Dann lassen sich entsprechend der Reduktion dieser Darstellung in ihre irreduziblen Komponenten aus dem vollständigen Satz der Basisfunktionen orthonormierte Sätze von Basisfunktionen der Komponenten dieser Darstellungen bilden. In dieser Weise kann man jeder Komponente Γ einer irreduziblen Darstellung Γ

einen orthonormierten Satz von Basisfunktionen $|\Gamma' \nu\rangle$ zuzuordnen. Wir definieren nun einen Projektionsoperator $P_{\nu\nu'}^{\Gamma}$ als den Operator, der aus der allgemeinen Funktion

$$|A\rangle = \sum |\Gamma' \nu\rangle$$

die Basisfunktion $|\Gamma' \nu\rangle$ entsprechend

$$P_{\nu\nu'}^{\Gamma} |A\rangle = |\Gamma' \nu\rangle \quad (14a)$$

auswählt. In derselben Weise wird ein Verschiebungsoperator $P_{\nu'\nu}^{\Gamma}$ definiert, der die anderen Komponenten von Γ auswählt

$$P_{\nu'\nu}^{\Gamma} |\Gamma'' \nu''\rangle = |\Gamma' \nu'\rangle \cdot \delta(\Gamma, \Gamma'') \cdot \delta(\nu, \nu'') \quad (14b)$$

Die Operatoren sind reell und selbstadjungiert nach

$$P_{\nu\nu'}^{\Gamma} = P_{\nu'\nu}^{\Gamma*} \quad \text{und} \quad P_{\nu\nu'}^{\Gamma\dagger} = P_{\nu'\nu}^{\Gamma}$$

Der Zusammenhang zwischen den Operatoren $P_{\nu\nu'}^{\Gamma}$ und den Operatoren R der Symmetriegruppe ergibt sich unter Benutzung von

$$P_{\nu\nu''}^{\Gamma} = P_{\nu'\nu''}^{\Gamma} \cdot P_{\nu''\nu}^{\Gamma} \delta(\nu', \nu'')$$

und

$$R \sum_{\Gamma, \nu'} |\Gamma' \nu'\rangle = \sum_{\Gamma, \nu'} |\Gamma' \nu\rangle \cdot D_{\nu\nu'}^{\Gamma}(R)$$

zu

$$R = \sum_{\Gamma, \nu'} P_{\nu\nu'}^{\Gamma} \cdot D_{\nu'\nu}^{\Gamma}(R)$$

Durch Multiplikation mit $D_{\nu'\nu}^{\Gamma}(R)^*$ und Summation über alle Symmetrieeoperatoren R läßt sich zeigen⁺⁾ , daß

$$P_{\nu\nu'}^{\Gamma} = \frac{d_{\Gamma}}{g} \sum_R D_{\nu'\nu}^{\Gamma}(R)^* \cdot R \quad (15)$$

+) Hierbei wurde die Orthogonalitätsbeziehung

$$\sum_R D_{\nu_1 \nu_1'}^{\Gamma}(R)^* \cdot D_{\nu_2 \nu_2'}^{\Gamma}(R) = \frac{g}{d_{\Gamma}} \delta(\nu_1, \nu_1') \cdot \delta(\nu_2, \nu_2')$$

benutzt⁷⁾.

In (15) steht d_Γ für die Dimension der Darstellung Γ und g für die Dimension der Gruppe. Die Rotationsmatrizen $D^\Gamma(R)$ sind entsprechend den Rotationsmatrizen (12) der Drehimpulseigenfunktionen definiert. Die Summe erstreckt sich über alle Operatoren der Symmetriegruppe. Mittels (15) kann entsprechend (14a) oder (14b) aus der allgemeinen Funktion $|A\rangle$ die Funktion $|\Gamma\gamma\rangle$ ausgewählt werden, die eine Basis zur Komponente γ der Darstellung Γ bildet.

7) Kopplungskoeffizienten der Symmetriegruppen.

Die Kopplungskoeffizienten von Abschn. II.2). sind vom Standpunkt der Gruppentheorie Matrixelemente, die das direkte Produkt $\Gamma_1 \times \Gamma_2$ der entsprechenden Darstellungen Γ_1 und Γ_2 in die irreduziblen Komponenten Γ_γ nach

$$|\beta\Gamma_\gamma\rangle = \sum_{\gamma_1\gamma_2} |\Gamma_1\gamma_1\rangle \cdot |\Gamma_2\gamma_2\rangle \langle \Gamma_1\Gamma_2\gamma_1\gamma_2 | \beta\Gamma_\gamma \rangle \quad (16a)$$

reduzieren. Die Kopplungskoeffizienten bilden eine unitäre Matrix

$$\langle \beta\Gamma_\gamma | \Gamma_1\Gamma_2\gamma_1\gamma_2 \rangle = \langle \Gamma_1\Gamma_2\gamma_1\gamma_2 | \beta\Gamma_\gamma \rangle^*$$

Die zu (16a) inverse Beziehung⁺)

$$|\Gamma_1\Gamma_2\gamma_1\gamma_2\rangle = \sum_{\Gamma\gamma\beta} |\beta\Gamma_\gamma\rangle \langle \beta\Gamma_\gamma | \Gamma_1\Gamma_2\gamma_1\gamma_2 \rangle \quad (16b)$$

erhält man aus (16a) unter Benutzung der (5) entsprechenden Orthogonalitätsbeziehung der Kopplungskoeffizienten. In diesen Beziehungen stehen Γ bzw. γ für die Darstellungen bzw. deren Komponenten, während der Index β der Unterscheidung

+) $|\Gamma_1\Gamma_2\gamma_1\gamma_2\rangle$ steht für $|\Gamma_1\gamma_1\rangle \cdot |\Gamma_2\gamma_2\rangle$.

gleicher Γ dient.

Die Produktfunktion $|\Gamma_1 \gamma_1\rangle \cdot |\Gamma_2 \gamma_2\rangle$ transformiert sich bei einer Gruppenoperation der Gruppe wie die Produktmatrix der Transformationsmatrizen

$$D(R) = \Gamma_1(R) \times \Gamma_2(R)$$

während die gekoppelte Funktion $|\beta \Gamma \gamma\rangle$ sich wie die reduzierte Matrix $D'(R)$ transformiert. Beide Matrizen sind durch eine unitäre Transformation miteinander verbunden

$$D'(R) = A^\dagger \cdot D(R) \cdot A \quad (17)$$

Aus der Definition der Rotationsmatrizen $D_{\gamma\gamma'}^\Gamma(R)$ und mit Gleichung (16a) läßt sich eine (17) analoge Beziehung ableiten

$$\sum_{\substack{\gamma_1, \gamma_1' \\ \gamma_2, \gamma_2'}} \langle \Gamma \gamma | \Gamma_1 \Gamma_2 \gamma_1 \gamma_2 \rangle \cdot D_{\gamma_1, \gamma_1'}^{\Gamma_1}(R) D_{\gamma_2, \gamma_2'}^{\Gamma_2}(R) \langle \Gamma_1 \Gamma_2 \gamma_1' \gamma_2' | \Gamma' \gamma' \rangle = D_{\gamma, \gamma'}^\Gamma(R) \delta(\Gamma, \Gamma')$$

Diese Gleichungen lassen sich unter Benutzung der Orthogonalitätsbeziehung

$$\sum_{\Gamma \gamma} \langle \Gamma \gamma | \Gamma_1 \Gamma_2 \gamma_1 \gamma_2 \rangle \langle \Gamma_1 \Gamma_2 \gamma_1' \gamma_2' | \Gamma \gamma \rangle = \delta(\gamma_1, \gamma_1') \cdot \delta(\gamma_2, \gamma_2') \quad (18)$$

durch Multiplikation mit $\sum_{\Gamma \gamma} \langle \Gamma_1 \Gamma_2 \gamma_1 \gamma_2 | \Gamma \gamma \rangle$ in ein Gleichungssystem zur Bestimmung der Kopplungskoeffizienten von (16a) und (16b) umwandeln³⁹⁾.

Eine direkte Bestimmung der Kopplungskoeffizienten ist mit Hilfe der Methode der Projektionsoperatoren möglich. Aus den Gleichungen (15) und (16b) ergibt sich für die Produktfunktion $|\Gamma_1 \gamma_1\rangle \cdot |\Gamma_2 \gamma_2\rangle$ die Beziehung

$$P_{\gamma\gamma'}^\Gamma |\Gamma_1 \gamma_1\rangle \cdot |\Gamma_2 \gamma_2\rangle = |\Gamma \gamma'\rangle \cdot \langle \Gamma \gamma | \Gamma_1 \Gamma_2 \gamma_1 \gamma_2 \rangle$$

Mit (15) und $\langle \Gamma_Y | \Gamma_1 \Gamma_2 Y_1 Y_2 \rangle = \langle \Gamma_1 \Gamma_2 Y_1 Y_2 | \Gamma_Y \rangle$ läßt sich der Ausdruck

$$\begin{aligned} |\Gamma_Y'\rangle \langle \Gamma_1 \Gamma_2 Y_1 Y_2 | \Gamma_Y \rangle &= \frac{d\Gamma}{g} \sum_{\mathbf{R}} \langle \Gamma_Y' | \mathbf{R} | \Gamma_Y \rangle^* \mathbf{R} | \Gamma_1 Y_1 \rangle | \Gamma_2 Y_2 \rangle \\ &= \frac{d\Gamma}{g} \sum_{\mathbf{R}, \Gamma_Y'} | \Gamma_1 Y_1' \rangle | \Gamma_2 Y_2' \rangle \sum_{\mathbf{R}} \langle \Gamma_1 Y_1' | \mathbf{R} | \Gamma_1 Y_1 \rangle \cdot \\ &\quad \cdot \langle \Gamma_2 Y_2' | \mathbf{R} | \Gamma_2 Y_2 \rangle \cdot \langle \Gamma_Y' | \mathbf{R} | \Gamma_Y \rangle^* \end{aligned}$$

ableiten. Mit (16a) ergibt sich eine Gleichung zur Bestimmung der Koeffizienten

$$\begin{aligned} \langle \Gamma_1 \Gamma_2 Y_1' Y_2' | \Gamma_Y' \rangle \langle \Gamma_1 \Gamma_2 Y_1 Y_2 | \Gamma_Y \rangle &= \frac{d\Gamma}{g} \sum_{\mathbf{R}} \langle \Gamma_1 Y_1' | \mathbf{R} | \Gamma_1 Y_1 \rangle \cdot \\ &\quad \langle \Gamma_2 Y_2' | \mathbf{R} | \Gamma_2 Y_2 \rangle \langle \Gamma_Y' | \mathbf{R} | \Gamma_Y \rangle^* \end{aligned} \quad (19)$$

wobei ein allgemeiner Phasenfaktor unbestimmt bleibt.

8) Symmetrie-adaptierte Funktionen.

Die Basisfunktionen der irreduziblen Darstellungen der drei-dimensionalen Rotationsgruppe sind (vgl. Abschn. II.4.) die Eigenfunktionen der Drehimpulsoperatoren. Diese Funktionen bzw. geeignete Linearkombinationen davon können ebenfalls eine Basis der irreduziblen Darstellungen der Symmetriegruppen bilden. Im folgenden soll eine Methode zur Bestimmung dieser sog. "Symmetriefunktionen" angegeben werden.

Wirkt ein allgemeiner Symmetrieoperator $\mathbf{R}$ auf eine der d_{Γ} Funktionen $|\alpha \Gamma_Y a\rangle$, so erhält man (vgl. Abschn. II.4.)

$$\mathbf{R} |\alpha \Gamma_Y a\rangle = \sum_{Y'} |\alpha \Gamma_Y' a\rangle \cdot D_{Y'Y}^{\Gamma_Y}(\mathbf{R}) \quad (20)$$

Die Matrixelemente sind durch $D_{\psi\psi}^{\Gamma a}(R) = \langle \Gamma\psi a | R | \Gamma\psi a \rangle$ definiert. Dabei steht α für zusätzliche Quantenzahlen, und ψ dient zur Unterscheidung gleicher Darstellungen Γ .

Der Projektionsoperator, der bei Anwendung auf eine Basisfunktion der Darstellung Γ die gesuchte Linearkombination herausprojiziert, ist nach (15)

$$P_{\psi\psi}^{\Gamma a} = \frac{d_{\Gamma}}{g} \sum_{\mathbf{R}} D_{\psi\psi}^{\Gamma a}(\mathbf{R})^* \mathbf{R} \quad (21)$$

Die Bedingung, daß eine Funktion $|\alpha \Gamma\psi a\rangle$ Basisfunktion der Komponente ψ der irreduziblen Darstellung Γ^a ist, ergibt sich aus (21) zu

$$|\alpha \Gamma\psi a\rangle = \frac{d_{\Gamma}}{g} \sum_{\mathbf{R}} D_{\psi\psi}^{\Gamma a}(\mathbf{R})^* \mathbf{R} |\alpha \Gamma\psi a\rangle \quad (22)$$

Diese Bedingung ist notwendig und hinreichend⁴⁰⁾.

Der Operator von (21) läßt sich auch auf eine allgemeine Funktion

$$|\alpha Aa\rangle = \sum_{\Gamma, \psi} |\alpha \Gamma\psi a\rangle \quad (23)$$

anwenden, woraus sich die Basisfunktion zu

$$|\alpha \Gamma\psi a\rangle = \sum_{\mathbf{R}} D_{\psi\psi}^{\Gamma a}(\mathbf{R})^* \cdot \mathbf{R} |\alpha Aa\rangle \quad (24)$$

ergibt. Aus (22) lassen sich die anderen $d_{\Gamma}-1$ Funktionen der Komponente ψ' von Γ finden

$$|\alpha \Gamma\psi' a\rangle = \frac{d_{\Gamma}}{g} \sum_{\mathbf{R}} D_{\psi'\psi}^{\Gamma a}(\mathbf{R})^* \cdot \mathbf{R} |\alpha \Gamma\psi a\rangle \quad (25)$$

wobei die Orthogonalitätsbedingung zwischen den Funktionen gewahrt ist.

Hat man nun nach (22) eine Linearkombination einer Dar-

stellungskomponente γ von Γa gefunden, so sind die anderen orthogonalen Komponenten γ' von Γa durch (25) gegeben, und alle Linearkombinationen transformieren sich nach den Symmetrieeoperatoren durch (21). Für Funktionen mit gleichem α und gleichem Γa sind die Phasen bis auf einen allgemeinen Phasenfaktor durch (25) festgelegt.

Die Zustandsfunktionen eines kugelsymmetrischen Systems lassen sich im allgemeinen durch die Drehimpulsquantenzahlen J und M charakterisieren. Aus diesen Funktionen $|\alpha JM\rangle$ kann man Linearkombinationen bilden, die sich nach der irreduziblen Darstellung Γ der Symmetriegruppe G transformieren

$$|\alpha J \Gamma a\rangle = \sum_M |\alpha JM\rangle \langle JM | \Gamma a \rangle \quad (26)$$

Die Koeffizienten dieser Beziehung definieren eine unitäre Transformation und sind unabhängig von α . Für die Matrixelemente der Transformation erhält man aus (26)⁺

$$D_{\Gamma a}^{\Gamma a}(R) = \sum_{M, M'} \langle \Gamma a | JM \rangle \cdot D_{M' M}^J(R) \langle JM | \Gamma a \rangle$$

und damit unter Beachtung, daß die Symmetrieeoperatoren unitär sind, ein Gleichungssystem zur Bestimmung der Koeffizienten,

$$\langle \Gamma a' | JM' \rangle = \frac{d_{\Gamma}}{g} \sum_{R, M} D_{\Gamma a'}^{\Gamma a}(R)^* D_{M' M}^J(R) \langle JM | \Gamma a \rangle \quad (27)$$

Durch Multiplikation mit $\langle \Gamma a' | JM' \rangle$ und mit der Orthogonalitätsbedingung

$$\sum_{M, M'} \langle JM' | \Gamma a' \rangle \langle a \Gamma | JM \rangle = \delta(J, J') \delta(M, M')$$

+) Die zusätzliche Quantenzahl α wird im folgenden nicht explizit geschrieben.

erhält man die (19) entsprechende Form:

$$\langle JM | \Gamma_{\psi} a \rangle \langle \Gamma_{\psi'} a | JM' \rangle = \frac{d_r}{g} \sum_{\mathbf{r}} D_{\psi\psi'}^{\Gamma_a}(\mathbf{R})^* D_{M'M}^J(\mathbf{R}) \quad (28)$$

Die Anwendung von (24) und (25) führt für diese Koeffizienten zu ähnlichen Ausdrücken.

Im allgemeinen nimmt unter den Operatoren der Symmetriegruppen der Inversionsoperator I_p eine besondere Stellung ein. Der Operator wirkt auf die Eigenfunktionen $|JM\rangle$ der Drehimpulsoperatoren nach

$$I_p |JM\rangle = (-1)^{\sigma} |JM\rangle$$

Der Index σ kann bei Funktionen gerader bzw. ungerader Parität⁷⁾ die Werte 0 bzw. 1 annehmen. Da im folgenden keine von der Parität abhängigen Eigenschaften untersucht werden, sollen die Symmetriegruppen den Inversionsoperator I_p nicht enthalten. Man vermeidet dadurch den die Parität charakterisierenden zusätzlichen Index σ .

9) Die Bedingung der Zeitumkehr.

Der Operator der Zeitumkehr K ist so definiert, daß er die Zeit t entsprechend der Beziehung

$$K t = - t K ,$$

die Koordinaten $\vec{r}$ bzw. den Impuls $\vec{p}$ eines Teilchens nach

$$K \vec{r} = \vec{r} K \quad \text{bzw.} \quad K \vec{p} = - \vec{p} K$$

transformiert²⁶⁾. Der Operator K antikommutiert mit den Drehimpulsoperatoren

$$K \vec{J} = - \vec{J} K \quad ; \quad K \vec{S} = - \vec{S} K$$

ist antiunitär und kommutiert nach (11) mit den Rotationsoperatoren $R(\alpha, \beta, \gamma)$. Ohne die Wirkung eines äußeren Magnetfeldes ist der Hamiltonoperator invariant gegenüber K^{26}).

Ein anderer Operator K_0 , der bezüglich der Koordinaten bzw. des Impulses eines Teilchens durch

$$K_0 \vec{r} = \vec{r} K_0 \quad \text{bzw.} \quad K_0 \vec{p} = -\vec{p} K_0$$

definiert ist, transformiert die Funktionen $|JM\rangle$ nach (9)

$$K_0 |JM\rangle = |JM\rangle^* = (-1)^M |J-M\rangle$$

und wird als Operator der komplex-konjugierten Funktionen bezeichnet.

Ein antiunitärer Operator U sei in Hinsicht auf die Eigenfunktionen der Drehimpulsoperatoren so definiert, daß die Funktionen $|JM\rangle$ und $U|JM\rangle$ bei Rotation sich kontragredient⁺ zueinander transformieren. Für U und eine der Rotation von (13) entsprechende Transformationsmatrix $D(R)$ gilt damit die Bedingung (ohne einen Phasenfaktor und in Matrix-Schreibweise)

$$U \cdot D(R) \cdot U^\dagger = D(R)^*$$

Für reelle $D(R)$ ist diese Bedingung mit $U = I$ erfüllt, während sonst $U = D(0, \pi, 0)$ dieser Beziehung genügt. Mit (11) folgt dann die Kommutationsregel

$$U J = -J^* U$$

Das Verhalten der Eigenfunktionen $|JM\rangle$ der Drehimpulsoperatoren ist mit

$$U |JM\rangle = (-1)^{J+M} |J-M\rangle U$$

+) Margenau, Murphy³²⁾ S.393

so festgelegt, daß sich in Übereinstimmung mit (13) die richtigen Phasen bzw. Transformationseigenschaften der sich kontragredient transformierenden Funktionen $|JM\rangle$ und $U|JM\rangle$ ergeben⁺⁾ . Die Kugelflächenfunktionen von Abschn. II.3). stellen einen sich kontragredient transformierenden Satz von Funktionen dar (bei Condon-Shortley-Normalisierung²⁷⁾).

Die Kombination der Operatoren U und K_0 ist identisch mit dem oben definierten Operator der Zeitumkehr K ,

$$K = K_0 \cdot U$$

Da sich für den Rotationsoperator R zeigen läßt, daß

$$R \cdot K_0 \cdot U = K_0 \cdot R \cdot U = K_0 \cdot U \cdot R$$

sind die Funktionen $|JM\rangle$ und $K|JM\rangle$ kogredient sich transformierende, konjugierte Funktionen. Es ergibt sich somit die Beziehung

$$K |JM\rangle = (-1)^J |JM\rangle K$$

Gegen Transformationen U und K_0 invariante Funktionen nennt man selbstkonjugiert. Diese selbstkonjugierten Funktionen sind reell, werden durch reelle Rotationsmatrizen transformiert und sind invariant gegenüber dem Operator der Zeitumkehr K . Um für ganzzahlige J gegen K invariante Funktionen $|JM\rangle$ zu erhalten, kann der Faktor i^J entsprechend (10) in

$$\bar{Y}_{JM} = i^J |JM\rangle$$

eingeführt werden, so daß sich

+) Hierbei wurde die Eigenschaft

$$\langle JM | j_1 j_2 m_1 m_2 \rangle = (-1)^{j_1 + j_2 - J} \langle j_1 j_2 -m_1 -m_2 | J -M \rangle$$

der Koeffizienten und die sog. "Dreiecksbedingung"

$(j_1 + j_2 - J) = \text{gerade Zahl benutzt.}$

$$\begin{aligned}
K_0 U \bar{Y}_{JM} &= K_0 U i^J |JM\rangle = K_0 i^J (-1)^{J+M} |J-M\rangle U \\
&= (-1)^J (-i)^J |JM\rangle K_0 U = (-1)^{2J} \bar{Y}_{JM} K_0 U
\end{aligned}$$

ergibt.

Eine weitere Folge der Bedingung der Zeitumkehr ist das sog. "Kramers-Theorem"⁵⁾, das für ein System mit ungerader Elektronenzahl eine Entartung der Energiezustände voraussagt.

Hierzu betrachtet man für die Komponente $\vec{S}_y$ des Spinoperators $\vec{S}$ die Beziehungen

$$U \cdot \vec{S}_y \cdot U^\dagger = \vec{S}_y \quad \text{und} \quad K_0 \cdot \vec{S}_y \cdot K_0 = -\vec{S}_y$$

Die unitäre Transformation U entspricht hierbei einer Rotation des Spins um π um die y-Achse, die durch den Operator

$$U \sim e^{-i\pi \vec{S}_y}$$

aus (11) bewirkt wird. Die Operatoren U und $e^{-i\pi \vec{S}_y}$ unterscheiden sich dabei nur durch einen Phasenfaktor. Für K ergibt sich nun ohne diesen Phasenfaktor

$$K = e^{-i\pi \vec{S}_y} \cdot K_0$$

Für ein System von n Teilchen mit halbzahligen Spin s und ganzzahligen Bahndrehimpuls ℓ folgt, da $K_0^2 = 1$ (unabhängig von der Phasenwahl) und U mit K_0 kommutiert,

$$K^2 |s\ell\rangle = (-1)^n |s\ell\rangle$$

(ohne Betrachtung des Spins gilt immer $K^2 |\ell\rangle = |\ell\rangle$). Für den Fall einer ungeraden Elektronenzahl ist $K^2 = 1$. Nimmt man nun an, daß die konjugierten Funktionen sich entsprechend

$$K |s\ell\rangle = e^{ix} |s\ell\rangle$$

durch eine Konstante oder einen Phasenfaktor e^{ix} mit reellem

x unterscheiden, führt dies zu einem Widerspruch, so daß die Funktionen nach

$$K |sl\rangle \neq |sl\rangle$$

linear unabhängig sind. Da der Hamiltonoperator H mit K kommutiert, sind die Funktionen $|sl\rangle$ und $K|sl\rangle$ bezüglich H entartet. Diese Eigenschaft beinhaltet ebenso die Orthogonalität der Funktionen $|sl\rangle$ und $K|sl\rangle$.

Ein Beispiel dieser erst unter dem Einfluß eines äußeren Magnetfeldes aufgehobenen Entartung sind die Funktionen $|JM\rangle$ und $|J-M\rangle$, die durch den Operator K_0 , abgesehen von einem Phasenfaktor, miteinander verbunden sind.

10) Antisymmetrische Wellenfunktionen.

Nach dem Pauliprinzip muß eine Wellenfunktion von Elektronen antisymmetrisch in Hinsicht auf die Vertauschung sein⁴¹⁾. Für ein nach (3a) gekoppeltes Zweielektronensystem mit der Quantenzahl J wird die antisymmetrische Zweielektronenfunktion durch⁺)

$$|j_1 j_2, JM\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[|j_1(1) j_2(2), JM\rangle - (-1)^{j_1+j_2-J} |j_2(1) j_1(2), JM\rangle \right] \quad (29)$$

dargestellt. Dabei wurde den beiden Elektronen eine Quantenzahl j_1 bzw. j_2 zugeordnet. Der Phasenfaktor ist durch die Symmetrieeigenschaften der Kopplungskoeffizienten bedingt.

+) Zur Vereinfachung der Darstellung werden im folgenden die Elektronenzustände durch die Quantenzahlen j aus $\vec{j} = \vec{\ell} + \vec{s}$ charakterisiert. Für die Quantenzahlen ℓ , s ergeben sich analoge Beziehungen.

Die antisymmetrische Zweielektronenfunktion verschwindet bei geradem $(j_1 + j_2 - J)$.

Zur Bildung antisymmetrischer Dreielektronenfunktionen muß beachtet werden, daß die Kopplung der drei Eielektronenfunktionen nicht in eindeutiger Weise möglich ist. Bildet man nämlich nach (3a) zunächst eine Zweielektronenfunktion, z.B. $|j_1 j_2, J_{12} M_{12}\rangle$, so läßt sich mit dieser und einer weiteren Eielektronenfunktion die folgende Dreielektronenfunktion aufstellen:

$$|j_1 j_2 (J_{12}), j_3; JM\rangle = \sum_{M_1, M_2} |j_1 j_2, J_{12} M_{12}\rangle |j_3 m_3\rangle \langle J_{12} j_3 M_{12} m_3 | JM\rangle \quad (30)$$

In gleicher Weise kann man zwei weitere Funktionen

$$|j_1 j_3 (J_{13}), j_2; JM\rangle \quad \text{und} \quad |j_1, j_2 j_3 (J_{23}); JM\rangle$$

Unter der Voraussetzung, daß jeweils zwei Elektronen stärker aneinander gebunden sind, und das dritte Elektron zu dem so gebildeten "abgeschlossenen Zustand" ^{+) hinzugefügt wird, sind die drei obigen Funktionen äquivalent und stehen für denselben Zustand. Die drei Funktionen lassen sich durch einen Transformationskoeffizienten, den in (7) definierten Racah-Koeffizienten ineinander überführen, z.B.}

$$|j_1 j_2 (J_{12}), j_3; JM\rangle = \sum_{J_3} |j_1 j_3 (J_{13}), j_2; JM\rangle \cdot \langle j_1 j_3 (J_{13}), j_2; J | j_1 j_2 (J_{12}), j_3; J \rangle$$

wobei

$$\langle j_1 j_3 (J_{13}), j_2; J | j_1 j_2 (J_{12}), j_3; J \rangle = [(2J_{12}+1)(2J_{13}+1)]^{\frac{1}{2}} \cdot \quad (31)$$

$$W(J_{12} j_3 j_2 J_{13}, J j_1)$$

Betrachten wir im folgenden nur den Fall von identischen

+) In der Literatur als "Parent-State" bezeichnet.

Elektronen, so läßt sich die nur für zwei Elektronen antisymmetrische Funktion als

$$|j^2(J_p), j; JM\rangle = \sum_{j'} |j^2(J'_p), j; JM\rangle \langle j^2(J'_p), j; J | j^2(J_p), j; J \rangle \quad (32)$$

schreiben. Diese Funktion verschwindet infolge (29) für gerade $(2j-J'_p)$.

Die für drei Elektronen antisymmetrische Zustandsfunktion läßt sich als Linearkombination sämtlicher Funktionen von (32) formulieren

$$|j^3, \alpha JM\rangle = \sum_{\alpha' J'} |j^2(\alpha' J'), j; JM\rangle \langle j^2(\alpha' J'), j | j^3 \alpha J \rangle \quad (33)$$

wobei α bzw. α' zusätzliche Quantenzahlen zur Unterscheidung von Zuständen gleicher Quantenzahlen J bzw. J' sind. Da die Funktionen in (32) orthogonal sind, gilt für die Koeffizienten in (33), im folgenden als "coefficients of fractional parentage" (cfp) bezeichnet, die Beziehung

$$\sum_{\alpha' J'} \langle j^2(\alpha' J'_p), j, J | j^3 \alpha J \rangle \langle j^3 \bar{\alpha} \bar{J} | j^2(\alpha' J'_p), j, \bar{J} \rangle = \delta(\alpha, \bar{\alpha}) \cdot \delta(J, \bar{J}) \quad (34)$$

Aus (32), (33) und der Bedingung, daß (32) für gerade $(2j-J'_p)$ verschwindet, ergibt sich für die cfp das Gleichungssystem

$$\sum_{\alpha' J'} \langle j^2(\alpha' J''), j; J | j^2(\alpha' J'), j; J \rangle \langle j^2(\alpha' J'), j, J | j^3 \alpha J \rangle = 0 \quad (35)$$

für gerade $(2j-J'')$

Werden die Quantenzahlen J und j durch die Quantenzahlen S, L und s, l ersetzt, steht anstelle von (31)

$$\begin{aligned} &\langle s_1 l_1 s_3 l_3 (S_{13} L_{13}) l_2; SL | s_1 l_1 s_2 l_2 (S_{12} L_{12}), l_3; SL \rangle = \\ & \left[(2S_{12}+1)(2S_{13}+1)(2L_{12}+1)(2L_{13}+1) \right]^{\frac{1}{2}} \cdot W(L_{12} l_3 l_2 L_{13}, L l_1) \cdot \\ & W(S_{12} s_3 s_2 S_{13}, S s_1) \end{aligned} \quad (36)$$

Entsprechend sind die Quantenzahlen in den anderen Beziehungen zu ändern.

Antisymmetrische Funktionen von n Elektronen lassen sich in analoger Weise aus den Funktionen von $n-1$ Elektronen bilden. Aus der allgemeinen Form von (33) läßt sich die Beziehung

$$|j^n, JM\rangle = \sum_{\alpha' J'} |j^{n-1}(\alpha' J'), j; JM\rangle \langle j^{n-1}(\alpha' J'), j; J | j^n \alpha J \rangle \quad (37)$$

ableiten. Ebenso gilt

$$|j^{n-1}(\alpha' J'), j; JM\rangle = \sum_{\alpha'' J''} |j^{n-2}(\alpha'' J''), j, j'(\alpha' J'), j; JM\rangle \cdot \langle j^{n-2}(\alpha'' J''), j, j' | j^{n-1} \alpha' J' \rangle \quad (38)$$

In derselben Weise wie in (38) läßt sich aus

$|j^{n-2}(\alpha'' J''), j, j'(\alpha' J'), j; JM\rangle$ eine andere Funktion von j^n bilden.

Beide Funktionen sind durch eine (32) analoge Transformation miteinander verbunden,

$$|j^{n-2}(\alpha'' J''), j, j'(\alpha' J'), j; JM\rangle = \sum |j^{n-2}(\alpha'' J''), j, j'(\alpha' J''), j; JM\rangle \cdot \langle J'', j, j'(J''); J | J'' j(J'), j; J \rangle \quad (39)$$

Aus (37), (38), (39) und (29) ergibt sich wie in (35) ein Gleichungssystem für die cfp der Konfiguration j^n

$$\sum_{\alpha' J'} \langle J'', j^2(J''); J | J'' j(J'), j; J \rangle \cdot \langle j^{n-2}(\alpha'' J''), j, j' | j^{n-1} \alpha' J' \rangle \cdot \langle j^{n-1}(\alpha' J'), j, J | j^n \alpha J \rangle = 0 \quad \text{für gerade } (J'' - 2j) \quad (40)$$

Für diese Koeffizienten gilt ebenso eine (34) analoge Orthogonalitätsbeziehung. Man kann in dieser Weise mit (40) die cfp von j^n berechnen, insofern diejenigen der Konfiguration j^{n-1} bekannt sind. Die cfp sind für die Quantenzahlen

S, L, s und ℓ ("Russel-Saunders"- oder L-S-Kopplung) bei Racah⁴²⁾ für $\ell \leq 2$ tabelliert. Für die Quantenzahlen J und j (j-j-Kopplung) wurden die cfp ebenfalls tabelliert⁴³⁾.

Mit (35) und (40) lassen sich keine Phasenbeziehungen zwischen den Koeffizienten verschiedener Zustände herstellen. Die Unterscheidung von Zuständen gleicher Quantenzahlen J bzw. S und L erfolgte durch eine allgemeine Quantenzahl α . Es soll daher im folgenden auf das von Racah⁴²⁾ eingeführte Konzept der "Seniority"-Nummer v innerhalb der hier zur Anwendung kommenden L-S-Kopplung eingegangen werden. Hierfür werden die Terme nach den Eigenwerten eines Operators

$$Q = \sum_{i,j} q_{ij}$$

klassifiziert. Der Operator q_{ij} ist ein skalarer Zweielektronenoperator mit dem Eigenwert

$$\langle \ell^2, {}^1S | q_{12} | \ell^2, {}^1S \rangle = 2\ell + 1$$

Wie gezeigt werden kann⁴²⁾, leiten sich die Eigenwerte des Operators Q in der Konfiguration ℓ^n

$$\langle \ell^n, \alpha SL | Q | \ell^n, \alpha' SL \rangle = Q(\ell^n, \alpha SL) \cdot \delta(\alpha, \alpha')$$

von den Eigenwerten in der Konfiguration ℓ^{n-2} nach

$$Q(\ell^n, \alpha SL) = Q(\ell^{n-2}, \alpha SL) + 2\ell + 3 - n \quad (41)$$

ab. Man kann so jedem in Q diagonalen Term in der Konfiguration ℓ^n einen ebenso in Q diagonalen Term in der Konfiguration ℓ^{n-2} mit $Q(\ell^{n-2}, \alpha SL) \neq 0$ zuordnen. Die Reihe läßt sich fortsetzen bis zur Konfiguration ℓ^v mit $Q(\ell^v, \alpha SL) = 0$ und

$$Q(\ell^{v+2}, \alpha SL) = 2\ell + 1 - v$$

Man ordnet nun jedem Term eine Zahl, die sog. "seniority"-Nummer v zu. Die Größe v gibt diejenige Anzahl Elektronen an, die den Term charakterisiert, der am Anfang der oben dargestellten Reihe steht. Gleichung (41) läßt sich dann in der nur von v und n abhängigen Form

$$Q(n, v) = \frac{1}{4} (n-v)(4\ell+4-n-v)$$

schreiben. In (35) und (40) kann für $\ell \leq 2$ v die Stelle von α einnehmen. Für $\ell > 2$ genügt v zur Unterscheidung der in J bzw. S und L gleichen Terme nicht⁴⁴⁾. Bei Einführung der "seniority"-Nummer in (35) und (40) zeigt sich, daß nur für die Konfigurationen ℓ^v die Gleichungssysteme der cfp gelöst werden müssen. Die anderen Koeffizienten lassen sich aus den bei Racah⁴²⁾ angegebenen Rekursionsformeln berechnen. Durch diese Beziehungen sind die Phasen der cfp abgesehen von einem allgemeinen Phasenfaktor festgelegt.

11) Irreduzible Tensoroperatoren.

Die $(2L+1)$ Kugelflächenfunktionen Y_{LM} , wobei $M=L, L-1, \dots, -L$ sind Eigenfunktionen des Operators $\tilde{L}^2$ mit dem Eigenwert $L(L+1)$. Durch ihr Verhalten gegenüber den Rotationsoperatoren bilden diese Funktionen eine Basis der irreduziblen Darstellung D^L der dreidimensionalen Rotationsgruppe R_3 . Es wird nun ein sphärischer, irreduzibler Tensor T_k so definiert, daß seine $(2k+1)$ Komponenten T_{kq} dasselbe Transformationsverhalten gegenüber den Rotationsoperatoren haben wie die entsprechenden $(2k+1)$ Kugelflächenfunktionen Y_{kq} (kovariante Transformationsverhalten gegenüber den Basisfunktionen),

$$RT_{kq} = \sum_p T_{kp} \cdot D_{pq}^k(R) \quad (42)$$

Dabei sind die $D_{pq}^k(R)$ die **Matrizelemente** der Rotationsmatrizen. Der in einem $(2k+1)$ -dimensionalen Raum definierte Tensor T_k ist dann irreduzibel, wenn die sich analog transformierende Darstellung D^k der Rotationsgruppe irreduzibel ist.

Der Begriff des Tensoroperators leitet sich vom Tensor in derselben Weise ab wie der Vektoroperator vom Vektor. An die Stelle von (42) tritt hierbei für das Transformationsverhalten⁺⁾

$$RT_{kq}R^{-1} = \sum_p T_{kp} \cdot D_{pq}^k(R) \quad (43a)$$

Eine andere, auf die Kommutationsregeln der Drehimpulsoperatoren zurückgehende Definition der T_{kq} ist

$$[\vec{J}_z, T_{kq}] = qT_{kq} \quad \text{bzw.} \quad [\vec{J}_{\pm}, T_{kq}] = \sqrt{(k \pm q + 1)(k \mp q)} T_{kq \pm 1} \quad (43b)$$

Diese Schreibweise ist in Hinblick auf die Definition des Rotationsoperators durch (11) der Gleichung (43a) äquivalent³¹⁾.

Da die Drehimpulsoperatoren hermitische Operatoren sind, folgt aus (43a) für die adjungierten Tensoroperatoren $T_k^\dagger$, daß diese sich kontragredient^{&)} zu T_k transformieren. Aus der Definition der Rotationsmatrizen folgt dann für die Komponenten

$$T_{kq} = (-1)^{k+q} T_{k-q}^\dagger \quad (44)$$

Ein Tensoroperator ist nur dann ein selbstadjungierter

+) Messiah²⁶⁾ S.57

&) Margenau, Murphy³²⁾ S.393

Operator, wenn seine Komponenten (44) erfüllen.

Aus (44) folgt entsprechend für die Matrixelemente der selbstadjungierten Tensoroperatoren

$$\langle JM | T_{kq} | J'M' \rangle = (-1)^{k+q} \langle J'M' | T_{k-q} | JM \rangle^* \quad (45)$$

Skalare sind irreduzible Tensoroperatoren der Stufe 0. Vektoroperatoren sind irreduzible Tensoroperatoren der Stufe 1. Die Verbindung der irreduziblen Tensoroperatoren der Stufe 1 zu den Vektoroperatoren des kartesischen Koordinatensystems ist unter Beachtung von (43b) und (1) durch

$$T_{11} = -\frac{i}{\sqrt{2}} (T_x + iT_y), \quad T_{10} = iT_z, \quad T_{1-1} = \frac{i}{\sqrt{2}} (T_x - iT_y) \quad (46)$$

gegeben⁷⁾³⁰⁾. Dieser Satz von Vektoroperatoren ist gegen den Operator der Zeitumkehr (vgl. Abschn. II.9.) invariant und transformiert sich entsprechend den Rotationsmatrizen von (12) (vgl. Definition der Rotationsmatrizen von Abschn. II.4.).

Die hier für sphärische Symmetrie gegebenen Definitionen der irreduziblen Tensoroperatoren lassen sich leicht auf allgemeine Symmetriegruppen mit unitären Operatoren⁺⁾ verallgemeinern. Analog (43a) definiert man dazu einen Tensoroperator T^Γ nach seinem Transformationsverhalten gegenüber den Symmetrieeoperatoren der Symmetriegruppe G und klassifiziert ihn entsprechend den irreduziblen Darstellungen Γ von G .

Die d_Γ verschiedenen Operatorkomponenten T^Γ_μ des irreduziblen Tensoroperators T^Γ transformieren sich bei Anwendung

+) Symmetrietransformationen werden allgemein durch unitäre Operatoren dargestellt.

des Symmetrieoperators R nach

$$R \ T_{\Psi}^{\Gamma} \ R^{-1} = \sum_{\Gamma'} T_{\Psi'}^{\Gamma'} \langle \Gamma' \Psi' | R | \Gamma \Psi \rangle \quad (47)$$

Die Matrixelemente $\langle \Gamma' \Psi' | R | \Gamma \Psi \rangle$ bilden dabei die Matrix der Darstellung Γ der Gruppe. Entsprechend (15) ist die Beziehung

$$P_{\Psi_1 \Psi_2}^{\Gamma} \cdot T_{\Psi_1}^{\Gamma} = \frac{d_{\Gamma}}{g} \sum_{\mathbf{R}} D_{\Psi_1 \Psi_2}^{\Gamma}(\mathbf{R})^* \cdot R \ T_{\Psi_2}^{\Gamma} \ R^{-1} \quad (48)$$

eine hinreichende und notwendige Bedingung dafür, daß sich der irreduzible Tensoroperator $T_{\Psi_1}^{\Gamma}$ wie die irreduzible Darstellung Γ transformiert. Entsprechend (14a) läßt sich aus einem allgemeinen Tensor

$$T = \sum_{\Gamma} T^{\Gamma}$$

mit dem Projektionsoperator von (48) ein irreduzibler Tensoroperator $T_{\Psi_1}^{\Gamma}$ bilden,

$$P_{\Psi_1 \Psi_1}^{\Gamma} T = T_{\Psi_1}^{\Gamma} \quad (49)$$

der sich nach der Komponente Ψ_1 der irreduziblen Darstellung Γ transformiert.

Ebenso wie in (47) transformiert sich der adjungierte Tensoroperator $T_{\Psi}^{\Gamma \dagger}$ wie die komplex konjugierte Darstellung, so daß

$$R \ T_{\Psi}^{\Gamma \dagger} \ R^{-1} = \sum_{\Gamma'} T_{\Psi'}^{\Gamma' \dagger} \cdot D_{\Psi' \Psi}^{\Gamma'}(\mathbf{R})^*$$

gilt. Dabei steht $D_{\Psi' \Psi}^{\Gamma'}(\mathbf{R})^*$ für das komplex konjugierte Matrixelement von $\langle \Gamma' \Psi' | R | \Gamma \Psi \rangle$.

Für das Produkt von zwei Tensoroperatoren $S_{\Psi_1}^{\Gamma_1}$ und $R_{\Psi_2}^{\Gamma_2}$ ergibt sich ein Tensoroperator T_{Ψ}^{Γ} , der sich wie das direkte Produkt der irreduziblen Darstellungen $\Gamma_1 \times \Gamma_2$ transformiert und den Basisfunktionen von (16a) und (16b) entsprechend

durch

$$T_{\gamma}^{\Gamma} = \sum_{\gamma_1, \gamma_2} S_{\gamma_1}^{\Gamma_1} \cdot R_{\gamma_2}^{\Gamma_2} \langle \Gamma_1 \Gamma_2 \gamma_1 \gamma_2 | \Gamma \gamma \rangle \quad (50)$$

$$S_{\gamma_1}^{\Gamma_1} \cdot R_{\gamma_2}^{\Gamma_2} = \sum_{\Gamma, \gamma} T_{\gamma}^{\Gamma} \langle \Gamma \gamma | \Gamma_1 \Gamma_2 \gamma_1 \gamma_2 \rangle$$

reduziert wird.

Unter Benutzung einer kugelsymmetrischen Basis erhält man bei analogem Vorgehen einen Tensor, für den

$$T_{KQ} = \sum_{q, q'} S_{kq} \cdot R_{k'q'} \langle kk'qq' | KQ \rangle \quad (51)$$

mit $|k-k'| \leq K \leq k+k'$ gilt. Ebenso kann ein Tensorprodukt von $(2K+1)$ Tensoren durch

$$S_{kq} \cdot R_{k'q'} = \sum_{K, Q} T_{KQ} \langle KQ | kk'qq' \rangle$$

dargestellt werden.

Das skalare Produkt zweier Tensoren von (49), für die $\Gamma_1 = \Gamma_2 = \Gamma$ gilt, ist durch

$$S^{\Gamma} \cdot T^{\Gamma} = T^{\Gamma_0} = \sum_{\gamma, \gamma'} S_{\gamma}^{\Gamma} \cdot T_{\gamma'}^{\Gamma} \langle \Gamma \Gamma \gamma \gamma' | \Gamma_0 \rangle$$

definiert. Dabei steht Γ_0 für die vollsymmetrische Darstellung.

Das skalare Produkt zweier sphärischer Tensoren, für die $k_1 = k_2 = k$ (ganzzahlig) gilt, ergibt sich aus (3a) zu

$$(S_k \cdot R_k) = (-1)^k (2k+1)^{\frac{1}{2}} T_{00}$$

$$= \sum_q (-1)^q S_{kq} \cdot R_{k-q}$$

Da der Skalar T_{00} mit $\vec{J}$ kommutiert, ist er rotationsinvariant (vgl. "Sphärisch-Harmonisches-Additionstheorem"²⁹).

12) Matrizelemente der irreduziblen Tensoroperatoren.

a) Wigner-Eckart-Theorem.

Für das Matrizelement des Tensoroperators T_{kq} über die Eigenfunktionen der Drehimpulsoperatoren $\vec{J}^2$ und $\vec{J}_z$ läßt sich eine einfache Abhängigkeit von der magnetischen Quantenzahl M angeben,

$$\langle JM | T_{kq} | \alpha' J' M' \rangle = (-1)^{2k} \langle JM | J_k M_q \rangle \langle \alpha J || T_k || \alpha' J' \rangle \quad (52)$$

Hierbei wurden im Vektorkopplungskoeffizienten $\langle JM | J_k M_q \rangle$ die "Richtungseigenschaften", im sogenannten "reduzierten" Matrizelement $\langle \alpha J || T_k || \alpha' J' \rangle$ die anderen Eigenschaften des Matrizelements zusammengefaßt. Unter Beachtung von (6) ergibt sich dabei aus (52) für das reduzierte Matrizelement

$$\langle \alpha J || T_k || \alpha' J' \rangle = (-1)^{2k} \sum_{M' q} \langle JM | J_k M_q \rangle \langle \alpha JM | T_{kq} | \alpha' J' M' \rangle \quad (53)$$

Für das reduzierte Matrizelement des adjungierten Tensoroperators $T_k^\dagger$ läßt sich mit (45) und (53) zeigen, daß

$$\langle J || T_k || J' \rangle = (-1)^{J-J'} \left[\frac{(2J'+1)}{(2J+1)} \right]^{\frac{1}{2}} \langle J' || T_k || J \rangle^*$$

gilt.

Als ein Beispiel zur Anwendung dieses Theorems soll das später zu verwendende Matrizelement des sphärischen Tensoroperators Y_{LM} mit den Eielektronenfunktionen $|l m\rangle$ berechnet werden. Für dieses Matrizelement gilt nach (52)

$$\langle l m | Y_{LM} | l' m' \rangle = \langle l' L m m | l m \rangle \langle l || Y_L || l' \rangle \quad (54)$$

Für das in (54) auftretende Produkt $Y_{LM} \cdot Y_{l'm'}$ folgt dann aus (3b)

$$Y_{LM}(\Theta, \varphi) \cdot Y_{L'M'}(\Theta, \varphi) = \sum_{k,q} \langle kq | L L' M M' \rangle Y_{kq}(\Theta, \varphi) A_{kL L'}$$

Der Proportionalitätsfaktor $A_{kL L'}$ ergibt sich dabei aus (8)

zu

$$A_{kL L'} = \left[\frac{(2L'+1)(2L+1)}{(2k+1) \cdot 4\pi} \right]^{\frac{1}{2}} \langle k0 | L L 00 \rangle$$

Die Umkehrung von (54) ergibt

$$\langle \ell || Y_L || \ell' \rangle = \sum_{M, m'} \langle \ell m | L' L M M' \rangle \langle \ell m | Y_{LM} | \ell' m' \rangle$$

Setzt man in diese Beziehung das oben berechnete Produkt

$Y_{LM} \cdot Y_{L'M'}$ ein, so erhält man unter Beachtung der Orthogonalitätsbedingung der Y_{LM} einen Ausdruck für das reduzierte Matrixelement von (54)

$$\langle \ell || Y_L || \ell' \rangle = \langle \ell 0 | L L 00 \rangle \cdot \left[\frac{(2L'+1)(2L+1)}{(2\ell+1) \cdot 4\pi} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (55)$$

Analog läßt sich das Wigner-Echart-Theorem für die irreduziblen Tensoroperatoren T_Y^Γ aus (47) mit den Funktionen $|\alpha \Gamma_Y\rangle$ von (22) formulieren,

$$\langle \alpha \Gamma_Y | T_{Y_1}^{\Gamma_1} | \alpha' \Gamma'_1 Y'_1 \rangle = \langle \Gamma_Y | \Gamma'_1 \Gamma_1 Y'_1 Y_1 \rangle \langle \alpha' \Gamma' || T^{\Gamma_1} || \alpha' \Gamma' \rangle \quad (56a)$$

Die in (56a) auftretenden Kopplungskoeffizienten sind mit den durch (19) gegebenen identisch. Wie in (53) ergibt sich das reduzierte Matrixelement aus der Orthogonalitätsbedingung (18) der Kopplungskoeffizienten,

$$\langle \alpha \Gamma || T^{\Gamma_1} || \alpha' \Gamma' \rangle = \sum_{Y_1 Y'_1} \langle \alpha \Gamma_Y | T_{Y_1}^{\Gamma_1} | \alpha' \Gamma'_1 Y'_1 \rangle \langle \Gamma'_1 \Gamma_1 Y'_1 Y_1 | \Gamma_Y \rangle \quad (56b)$$

b) Matricelemente von zusammengesetzten Systemen.

Läßt sich ein Tensoroperator T_K der Stufe K als Produkt zweier Tensoroperatoren R_k und $S_{k'}$ der Stufe k bzw. k' darstellen,

$$T_K = R_k \cdot S_{k'}$$

so läßt sich das Matricelement des Tensoroperators T_K in Matricelemente der Tensoroperatoren R_k und $S_{k'}$ aufspalten. Sind die Elektronenfunktionen durch die Drehimpulsquantenzahlen J bzw. J' charakterisiert, so ergibt sich unter Beachtung von (52), (3b) und (7)

$$\langle J \| T_K \| J' \rangle = (-1)^{K-k-k'} \sum_{J''} [(2J''+1)(2K+1)]^{\frac{1}{2}} \cdot \quad (57)$$

$$W(JJ'k'k, KJ'') \cdot \langle J \| R_k \| J'' \rangle \langle J'' \| S_{k'} \| J' \rangle$$

Die durch J'' charakterisierten Zwischenzustände sind den reduzierten Matricelementen der beiden Tensoroperatoren gemeinsam. Die Summe erstreckt sich über alle Zustände, für die die reduzierten Matricelemente nicht verschwinden.

Wirkt ein Tensoroperator nur auf einen Teil einer durch $|SL, JM\rangle$ charakterisierten Zustandsfunktion (zur Definition vgl. (3a)), so läßt sich wie in (57) eine einfache Form für das reduzierte Matricelement finden. Für einen Tensoroperator $T_k(L)$, der nur auf den durch L bezeichneten Teil der Gesamtfunktion $|SL, JM\rangle$ wirkt, ergibt sich für das reduzierte Matricelement

$$\begin{aligned} \langle SL, J \| T_k(L) \| SL', J' \rangle &= (-1)^{J'+L-S-k} \cdot [(2J'+1)(2L+1)]^{\frac{1}{2}} \cdot \\ &\cdot W(LL'JJ', kS) \cdot \langle L \| T_k(L) \| L' \rangle \cdot \delta(S, S') \end{aligned} \quad (58a)$$

Das reduzierte Matricelement $\langle L \| T_k(L) \| L' \rangle$ für Mehrelektronensysteme wird im folgenden Abschnitt entwickelt. Die (58a) entsprechende Form für einen Tensoroperator $T_k(S)$ erhält man unter Beachtung der Symmetrieeigenschaften (4) der Vektorkopplungskoeffizienten

$$\langle SL, J \| T_k(S) \| S'L', J' \rangle = \delta(L, L') \cdot (-1)^{J+S'-L-k} W(SS'JJ', kL) \cdot \left[(2J'+1)(2S+1) \right]^{\frac{1}{2}} \cdot \langle S \| T_k(S) \| S' \rangle \quad (58b)$$

Ersetzt man den Tensoroperator T_k in (57) durch das skalare Produkt von zwei auf S bzw. L wirkende Tensoroperatoren $T_k(S)$ bzw. $T_k(L)$, so erhält man mit den Funktionen $|SL, JM\rangle$ für das reduzierte Matricelement:

$$\langle SL, J \| T_k(S) \cdot T_k(L) \| S'L', J' \rangle = \delta(J, J') \cdot (-1)^{J-L'-S} \cdot \left[(2L+1)(2S+1) \right]^{\frac{1}{2}} \cdot W(SS'LL', kJ) \langle SL \| T_k(S) \cdot T_k(L) \| S'L' \rangle \quad (59)$$

Das reduzierte Matricelement des Doppeltensors in (59) für Mehrelektronensysteme wird im folgenden Abschnitt entwickelt.

Für Vektoroperatoren ($k=1$) sind diese reduzierten Matricelemente für alle Zustände der d-Elektronenkonfigurationen bei Racah⁴²⁾ tabelliert⁺).

+) Racah definiert hierbei einen Einheitstensor u_k durch

$\langle \ell \| u_k \| \ell' \rangle = \delta(\ell, \ell')$, so daß die Matricelemente in den Tabellen von 42) mit dem Normierungsfaktor $\left[(2\ell+1)(\ell+1)\ell \right]^{-\frac{1}{2}}$ auftreten.

c) Matricelemente von Mehrelektronensystemen.

In Systemen mit mehreren gleichen Elektronen kommutieren die Operatoren mit dem Antisymmetrisierungsoperator. Der Einelektronenoperator $t_k(i)$, der auf das i -te von n gleichen Elektronen wirkt, stellt sich für das n -Elektronensystem in der Form

$$T_k = \sum_i^m t_k(i)$$

dar. Für n gleiche Elektronen erhält man mit (37) und (58a) für das reduzierte Matricelement des Tensoroperators T_k

$$\langle j^n, vJ \| T_k \| j^n, v'J' \rangle = n (-1)^{J'+J-k} [(2J'+1)(2J+1)]^{\frac{1}{2}} \cdot \quad (60)$$

$$\langle j \| t_k \| j \rangle \sum_{v', J'} (-1)^{-J''} W(jjJJ', kJ'') \langle vJ \| v''J''(j^{n-1}), j \rangle \langle v''J''(j^{n-1}), j \| v'J' \rangle$$

Das reduzierte Matricelement $\langle j \| t_k \| j \rangle$ wurde für sphärische Tensoroperatoren mit $j=\ell$ und $t_k=Y_k$ in (55) berechnet und kann für andere Funktionen und Operatoren in ähnlicher Weise bestimmt werden, sofern ein Matricelement von der Form (54) bekannt ist.

Für die Matricelemente von zwei Tensoroperatoren T_k und S_k ergibt sich aus (60) die einfache Beziehung

$$\langle j^n, vJ \| T_k \| j^n, v'J' \rangle = \frac{\langle j \| t_k \| j \rangle}{\langle j \| s_k \| j \rangle} \langle j^n, vJ \| S_k \| j^n, v'J' \rangle$$

Für Vektoroperatoren ($k=1$) folgt die weitere Vereinfachung⁺)

$$\langle j^n, vJ \| T_1 \| j^n, v'J' \rangle = \delta(v, v') \delta(J, J') \cdot \left[\frac{J(J+1)}{j(j+1)} \right]^{\frac{1}{2}} \langle j \| t_1 \| j \rangle \quad (60b)$$

+) In der Literatur als "Vektorreplacement-Theorem" bezeichnet⁷⁾.

bei Beachtung von

$$\langle J \| J \| J' \rangle = [J(J+1)]^{\frac{1}{2}} \delta(J, J')$$

Der Zweielektronenoperator g_{ij} , der auf die Elektronen i und j wirkt, ist im n -Elektronensystem durch den Operator

$$G = \sum_{i < j}^n g_{ij}$$

zu ersetzen. Das reduzierte Matricelement dieses Operators läßt sich mit (48) in der Form

$$\begin{aligned} \langle j^n, vJ \| G \| j^n, vJ' \rangle &= \delta(J, J') \frac{n}{n-2} \sum_{m_1, m_1', J_1} \langle vJ \| v_1 J_1 j^{n-1}, j \rangle \cdot \\ &\langle v_1 J_1 j^{n-1}, j \| vJ \rangle \cdot \langle j^{n-1} v_1 J_1 \| G \| j^{n-1} v_1' J_1' \rangle \end{aligned} \quad (61)$$

darstellen. Das in (61) enthaltene reduzierte Matricelement der Konfiguration j^{n-1} läßt sich in derselben Weise auf das Matricelement der Konfiguration j^{n-2} zurückführen.

Diese Rekursion kann weiter bis zum Zweielektronenmatricelement $\langle j^2, J \| G \| j^2, J \rangle$ geführt werden. Der Faktor vor der Summe in (61) ist durch die Beschränkung auf die Matricelemente von $n-1$ Elektronen bedingt.

Der einfachste Fall der Wechselwirkung zwischen zwei Elektronen ist die skalare, spinunabhängige Wechselwirkung. Der Operator

$$V(\vec{r}_{12}) = \sum_{k=0}^{\infty} J_k(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \cdot P_k(\cos \Theta_{12})$$

ist hierbei eine Abstandsfunktion der beiden Elektronen. Dabei steht Θ_{12} für den von den Richtungsvektoren $\vec{r}_1$ und $\vec{r}_2$ geschlossenen Winkel, während $J_k(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ nur auf die Radialanteile der Einelektronenfunktionen wirkt. Mit dem "Sphä-

risch-Harmonischen-Additionstheorem* 7) gilt für das Legendre-Polynom $P_k(\cos \Theta_k)$:

$$P_k(\cos \Theta_k) = \frac{4\pi}{2k+1} Y_k^0(\varphi_k, \Theta_k) Y_k(\varphi_k, \Theta_k)$$

Setzt man für die Eielektronenfunktionen die Produktfunktion

$$|\ell m\rangle = u_{n\ell}(\mathbf{r}) \cdot Y_{\ell m}(\varphi, \Theta),$$

so erhält man aus (59) das Matrixelement der Zweielektronenwechselwirkung

$$\begin{aligned} \langle \ell_1 \ell_2, L \| V(r_{12}) \| \ell_1 \ell_2, L' \rangle &= \sum_k \frac{4\pi}{2k+1} F^k \langle \ell_1 \ell_2, L \| Y_k(1) Y_k(2) \| \ell_1 \ell_2, L' \rangle \\ &= \delta(L, L') (-1)^{L-2\ell} \cdot 4\pi \cdot (2\ell+1). \end{aligned} \quad (62)$$

$$\sum_k F^k (2k+1)^{-1} W(\ell \ell, kL) \langle \ell_1 \| Y_k(1) \| \ell_1 \rangle \langle \ell_2 \| Y_k(2) \| \ell_2 \rangle$$

Dabei steht F^k für das allgemeine Slaterintegral

$$F^k = \langle u_{n\ell}^*(1) u_{n\ell}(2) | J_k(\vec{r}_1, \vec{r}_2) | u_{n\ell}(1) u_{n\ell}(2) \rangle$$

die Quantenzahl ℓ für den Bahndrehimpuls eines Elektrons und L für den Gesamtbahndrehimpuls der beiden Elektronen. Die reduzierten Matrixelemente der Eielektronenoperatoren in (62) wurden in (55) berechnet. Aus (55) läßt sich außerdem für k die einschränkende Bedingung

$$\ell_1 + \ell_2 \geq k \geq |\ell_1 - \ell_2| \quad \text{bzw.} \quad \ell_1 + \ell_2 + k = \text{gerade}$$

ableiten.

d) Spezielle Kopplungskoeffizienten.

Beim Übergang von der dreidimensionalen Rotationsgruppe R_3 zu einer Symmetriegruppe G spalten die irreduziblen Dar-

stellungen D^J der Dimension $(2J+1)$ in die irreduziblen Darstellungen Γ der Dimension d_Γ auf. Aus den Basisfunktionen Y_{JM} der irreduziblen Darstellungen D^J von R_3 lassen sich nach (24) die d_Γ Symmetriefunktionen

$$|\alpha J \Gamma \gamma a\rangle = \sum_M |\alpha JM\rangle \langle JM | \Gamma \gamma a \rangle \quad (63)$$

bilden. Dabei steht α für zusätzliche Quantenzahlen, während a eingeführt werden muß, falls D^J bei der Reduktion in mehrere gleiche Γ zerfällt.

In derselben Weise lassen sich irreduzible Tensoroperatoren einer Symmetriegruppe G durch irreduzible sphärische Tensoroperatoren darstellen,

$$T_k^{\Gamma \gamma a} = \sum_q T_{kq} \cdot \langle kq | \Gamma \gamma a \rangle \quad (64)$$

Der Transformationskoeffizient ist in (28) definiert.

Das Wigner-Eckart-Theorem für die in (63) bzw. (64) definierten Funktionen und Operatoren lautet in Analogie zu (52) bzw. (56a)

$$\langle \alpha' J' \Gamma' \gamma' a' | T_k^{\Gamma \gamma a} | \alpha'' J'' \Gamma'' \gamma'' a'' \rangle = (-1)^{2k} \langle \Gamma' \gamma' a' | \Gamma \gamma a J'' k | \Gamma'' \gamma'' a'' \rangle \cdot \quad (65)$$

$$\langle \alpha' J' || T_k || \alpha'' J'' \rangle$$

Das reduzierte Matrixelement von (65) entspricht dem in (53). Der Kopplungskoeffizient⁴⁵⁾, in dem alle geometrischen Eigenschaften vereinigt sind, ergibt sich aus (52), (63) und (64) zu

$$\langle \Gamma' \gamma' a' | \Gamma \gamma a J'' k | \Gamma'' \gamma'' a'' \rangle = \sum_{q, M', M''} \langle \Gamma' \gamma' a' | J'' M'' \rangle \langle \Gamma' \gamma' a' | J'' M' \rangle \langle \Gamma \gamma a | kq \rangle \cdot \quad (66)$$

$$\langle J'' k M'' q | J' M' \rangle$$

Für die in (66) enthaltenen irreduziblen Darstellungen gilt als einschränkende Bedingung, daß der Kopplungskoeffizient $\langle \Gamma^* \Gamma^{\mu} \gamma | \Gamma' \gamma' \rangle$ zwischen den Darstellungen und ihren Komponenten nicht verschwindet. Die Koeffizienten von (66) sind bei entsprechender Wahl der Phasen in den Ausdrücken von (63) und (64) reell.

III) Die Ligandenfeldtheorie

Für ein komplexes Ion⁺) mit unvollständig gefüllten d- oder f-Schalen ergeben sich die Elektronenzustände als Eigenwerte des Hamiltonoperators (ohne diamagnetische und Kern-Anteile)&)

$$H = H_0 + H_1 + H_2 + H_3 + H_4 \quad (67)$$

Dabei steht

$$H_0 = - \frac{1}{2m} \sum_i^n \nabla_i^2 + U(r_i) \quad (68)$$

für den nichtrelativistischen Hamiltonoperator eines atomaren Systems, dessen formal punktförmiger Kern unendlicher Masse von n Elektronen umgeben ist. Außerdem bedeutet m die Elektronenmasse und $U(r_i)$ charakterisiert das auf das i-te Elektron wirkende Zentralpotential. Der Operator

$$H_1 = \sum_{i < j}^n V(\vec{r}_{ij}) \quad (69)$$

charakterisiert die skalare, spinunabhängige Wechselwirkung zwischen den Elektronen, wobei $\vec{r}_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ für den Abstand der Elektronen i und j steht. Der Spin-Bahn-Operator

$$H_2 = \sum_i^n k \cdot \vec{\zeta}_i \cdot \vec{s}_i \cdot \vec{l}_i \quad (70)$$

steht für die skalare Wechselwirkung zwischen den Spin- und Bahnbewegungen der n einzelnen Elektronen, wobei k den "Orbitalreduktionsfaktor" von Stevens⁴⁶⁾⁴⁷⁾ bedeutet und $\vec{\zeta}_i$ nur auf die Radialanteile der Einelektronenfunktionen wirkt. Der Ligandenfeldoperator

+) Im Sinne von Griffith⁷⁾ Kapitel 7).

&) Judd³⁴⁾ Kapitel I

$$H_3 = \sum_i^n V(r_1, \theta_1, r_1) \quad (71)$$

beschreibt das elektrostatische Potential, welches durch die Ladungen in der Umgebung des komplexen Ions verursacht wird. Schließlich gibt

$$H_4 = \beta \cdot \vec{H} \sum_i^n (k \vec{L}_1 + 2 \vec{S}_1^p) \quad (72)$$

den paramagnetischen Anteil der Wechselwirkung der Elektronen mit einem äußeren Magnetfeld H an. Das Bohrsche Magneton (BM) ist durch $\beta = \frac{e}{2mc}$ gegeben.

Da man für den Hamiltonoperator H von (67) selbst im einfachsten Fall keine exakten Eigenfunktionen für die Mehrelektronenzustände angeben kann, ist man gezwungen, Näherungsmethoden anzuwenden. Für die im folgenden dargestellte Ligandenfeldtheorie bedeutet dies jedoch nicht, daß sie in allen Punkten die Eigenschaften einer Näherung hat. Ist nämlich der Hamiltonoperator invariant gegenüber den Transformationen der Symmetriegruppe des Moleküls, so bilden die Eigenfunktionen zu einem gegebenen Zustand die Basis einer Darstellung dieser Gruppe. Aus dem so bestimmten Transformationsverhalten dieser Funktionen lassen sich solche Eigenschaften exakt ableiten, die allein vom Transformationsverhalten abhängen.

Im Rahmen der quantenmechanischen Störungsmethode ermittelt man zunächst für den energetisch wichtigsten Teil von H , im allgemeinen für H_0 , die Eigenfunktionen und berücksichtigt die übrigen Glieder von H nacheinander als

Störung²⁶⁾.

Auf der Basis der sog. "Zentralfeldnäherung" erhält man als Eigenfunktionen von H_0 die Einelektronenfunktionen

$$|n\ell m\rangle = u_{n\ell}(r) \cdot Y_{\ell m}(\Theta, \varphi) \quad (73)$$

wobei $Y_{\ell m}$ für die Kugelflächenfunktionen steht. Die Radialfunktion $u_{n\ell}(r)$ hängt dabei vom zentralen Potential $U(r)$ ab. Da $U(r)$ innerhalb dieser Näherung als rotationssymmetrisch angenommen wird, stellen die $(2\ell+1)$ Funktionen $|n\ell m\rangle$ eine Basis der Darstellung D^ℓ der dreidimensionalen Rotationsgruppe R_3 dar. Diese Funktionen haben bezüglich H_0 denselben Eigenwert. Die Mehrelektronenfunktion wird in dieser Näherung als Produktfunktion der $|n\ell m\rangle$ dargestellt. Da der Hamiltonoperator mit dem Antisymmetrisierungsoperator kommutiert, sollen die hier verwendeten Eigenfunktionen antisymmetrisch sein.

Bei Einführung des Elektronenspins tritt infolge der Antisymmetrisierung (vgl. Abschn. II.10.) an die Stelle der einfachen Produktfunktion die sog. "Slaterdeterminante"⁴¹⁾ mit den Einelektronenfunktionen

$$|n\ell s m_\ell m_s\rangle = u_{n\ell}(r) \cdot Y_{\ell m_\ell} \cdot \chi_{s m_s} \quad (74)$$

wobei $u_{n\ell}(r)$, $Y_{\ell m_\ell}$ bzw. $\chi_{s m_s}$ für die Radial-, Bahn- bzw. Spinanteile stehen. Da die Eigenwerte E_0 von H_0 bezüglich der Einelektronenfunktionen in m_ℓ und m_s entartet sind, werden in der üblichen Weise⁴¹⁾ die Eigenwerte E_0 des Mehrelektronensystems durch ein Produkt von Symbolen

$$(n_1 \ell_1)(n_2 \ell_2) \dots (n_n \ell_n)$$

charakterisiert. Dieses Symbol kennzeichnet eine Elektronenkonfiguration.

Die weitere Berücksichtigung der anderen Teile des Hamiltonoperators bedingt eine teilweise bis vollständige Aufhebung der in den Elektronenkonfigurationen enthaltenen Entartung bezüglich H_0 . Diese Aufspaltung ist im allgemeinen wesentlich geringer als die durch H_0 verursachte. Da man außerdem annimmt, daß die Eigenwerte von H_0 sehr verschieden sind, kann man die Wechselwirkung zwischen den einzelnen Konfigurationen des freien Ions vernachlässigen. Die Ligandenfeldtheorie betrachtet im folgenden ausschließlich das Transformationsverhalten der Elektronenzustände. Die Elektronen in abgeschlossenen Schalen haben auf das Transformationsverhalten keinen Einfluß, so daß es nicht notwendig ist, diese Elektronen zu berücksichtigen.

Eine Konfiguration von n Elektronen in einer nicht abgeschlossenen Schale ist bezüglich H_0 $\binom{4l+2}{n'}$ -fach entartet. Wird diese Entartung aufgehoben, so tritt der Eigenwert E_0 in den sich ergebenden Termenergien allein als additive Konstante auf.

Die Gesamtzahl der Eigenfunktionen von H_0 ist bei Konfigurationen mit mehreren Elektronen vergleichsweise groß. Eine Konfiguration von z.B. vier d-Elektronen ist bezüglich H_0 210-fach entartet. Man gebraucht in der Ligandenfeldtheorie daher zur Charakterisierung der Elektronenzustände bestimmte Quantenzahlen, die aus der Einführung der anderen Teile von (67) im Rahmen der Störungsrechnung folgen. Je nach der Problemstellung verwendet man bei Einführung der

Störung als Basisfunktionen Eigenfunktionen verschiedener Operatoren des ungestörten Systems.

Im wesentlichen kommen drei Methoden zur Anwendung, die sich durch die Reihenfolge unterscheiden, in der die in (67) auftretenden Operatoren berücksichtigt werden. Es sind dies:

- 1). Methode des schwachen Feldes, $H_1 > H_2 > H_3 > H_4$,
- 2). Methode des starken Feldes, $H_3 > H_1 > H_2 > H_4$,
- 3). Methode der j-j-Kopplung, $H_2 > H_1 > H_3 > H_4$.

Die letzte Methode, die im allgemeinen bei Komplexen mit f^n -Konfiguration und gelegentlich auch bei Übergangsmetallkomplexen schwerer Atome angewandt wird, soll hier nicht weiter betrachtet werden.

Die drei Methoden führen bei Verwendung einer vollständigen Basis, d.h. bei Berücksichtigung aller bezüglich H_0 entarteter Eigenfunktionen einer Konfiguration, zu identischen Eigenwerten. Die Methoden unterscheiden sich jedoch durch die Charakterisierung der Elektronenzustände.

1) Methode des schwachen Feldes.

a) Elektronenwechselwirkung.

In ihrer einfachsten Form ist die Wechselwirkung zweier Elektronen eines atomaren Systems spinunabhängig und von skalarem Charakter. Im folgenden soll ausschließlich dieser Fall betrachtet werden.

Zur Berechnung der Elektronenwechselwirkung führt man den Operator⁴⁸⁾ (vgl. Abschn. II.12c.)

$$H_1 = \sum_{i < j}^n V(\vec{r}_{ij}) = \sum_{i < j}^n \sum_k^{\infty} J_k(\vec{r}_i, \vec{r}_j) P_k(\cos \Theta_{ij}) \quad (75)$$

ein. Hierbei wirkt $J_k(r_i, r_j)$ nur auf die Radialanteile der Elektronenfunktionen, während $P_k(\cos \Theta_{ij})$ für das Legendre-Polynom steht. Da H_1 gegenüber der gleichzeitigen Rotation aller Elektronenkoordinaten invariant ist, transformieren sich die Eigenfunktionen $|LM\rangle$ wie das direkte Produkt der irreduziblen Darstellungen von R_3 in

$$D^{L_1} \times D^{L_2} \times \dots \times D^{L_n} = \sum D^L \quad (76)$$

Danach spalten die Zustände den Werten der Drehimpulsquantenzahlen L entsprechend auf. Die Funktionen $|LM\rangle$ werden nun aus den Eielektronenfunktionen (73) nach (3a) gebildet, wobei Zustände mit gleicher Quantenzahl L durch zusätzliche Quantenzahlen wie die "Seniority"-Nummer v entsprechend $|vLM\rangle$ (vgl. Abschn. II.10.) unterschieden werden müssen. Die Eigenfunktionen von H_1 sind dann Linearkombinationen dieser Funktionen. Da die Operatoren H_0 und H_1 spinunabhängig gewählt wurden, erhält man die vollständigen Eigenfunktionen dieser Operatoren durch Multiplikation der $|vLM\rangle$ mit dem Produkt der Eielektronenspinfunktionen. Da

H_1 auch gegen die Rotation der Spinkoordinaten der einzelnen Elektronen invariant ist und eine Bezeichnung der Terme durch den Einelektronenspin sehr unzweckmäßig ist, bildet man Gesamtspinfunktionen $|SM_S\rangle$, die sich nach

$$D^{\frac{1}{2}} \times D^{\frac{1}{2}} \times \dots \times D^{\frac{1}{2}} = \sum D^S$$

wie die Darstellungen D^S transformieren. Die antisymmetrische Mehrelektronenproduktfunktion stellt sich dann in der Form

$$|vSLM_S M_L\rangle = |SM_S\rangle \cdot |vLM_L\rangle \quad (77)$$

dar. Da H_1 gegen die gleichzeitige Rotation aller Spin- und Bahnkoordinaten der Elektronen invariant ist, gehört diese Funktion einem $(2S+1)(2L+1)$ -fach entarteten Eigenwert von H_1 an, dessen Eigenfunktionen im allgemeinen Linearkombinationen der Funktionen von (77) sind.

Die Berechnung der Matrixelemente von H_1 über die Funktionen von (77) ist für die d^n -Konfigurationen bei $n > 2$ mit den üblichen Methoden schwierig⁷⁾.

Zur Anwendung der Methode der irreduziblen Tensoroperatoren kann der Operator in (75) für zwei Elektronen als Summe von skalaren Produkten von Tensoroperatoren der Stufe k dargestellt werden,

$$H_1 = \sum_k J_k(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \frac{4\pi}{2k+1} Y_k^*(\Theta_1, \varphi_1) Y_k(\Theta_2, \varphi_2)$$

Das Matrixelement von H_1 läßt sich nun leicht nach (62) in Abhängigkeit von allgemeinen Slaterintegralen

$$F^k = \iint J_k(\vec{r}_1, \vec{r}_2) |u_{n\ell}(r_1) u_{n\ell}(r_2)|^2 r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2$$

berechnen. Die Größe F^k steht dabei für das Radialintegral über die Einelektronenfunktionen und $u_{nl}(r)$ kennzeichnet den Radialanteil der Einelektronenwellenfunktionen von (74). Die Radialintegrale sind in dieser Form unabhängig vom Gesamtbahndrehimpuls L . Berechnungen von F^k mit $H_1 = \sum \frac{e^2}{r_{ij}}$ auf der Grundlage verschiedener Radialfunktionen $u_{nl}(r)$ führten zu sehr unterschiedlichen Ergebnissen⁴⁹⁾⁵⁰⁾. Die Radialintegrale sollen daher im folgenden als aus der beobachteten Aufspaltung der Terme bestimmbare Parameter betrachtet werden.

Die Matrixelemente über die Mehrelektronenfunktionen lassen sich nach (61) aus den Matrixelementen über die Zweielektronenfunktionen ableiten. Für alle d^n -Konfigurationen sind diese Matrixelemente bei Slater⁵¹⁾ tabelliert. Wie sich zeigen läßt, sind die relativen Termenergien der Konfigurationen d^n und d^{10-n} gleich⁷⁾.

b) Spin-Bahn-Kopplung.

Die Spin-Bahn-Wechselwirkung ist ihrer Natur nach ein relativistischer Effekt, wobei ihr wesentlicher Teil vom skalaren Produkt der magnetischen Momente aus Spin- und Bahnbewegung der Elektronen abhängt. Hierfür läßt sich aus der Dirac-Gleichung eines Elektrons⁷⁾ der Operator

$$H_2 = \zeta(r) (\vec{s} \cdot \vec{l})$$

ableiten. Dabei ist

$$\zeta(r) = - \frac{e}{2m^2 c^2 r} \cdot \frac{\partial U(r)}{\partial r}$$

und $U(r)$ das im allgemeinen als kugelsymmetrisch angenom-

mene Potential, unter dessen Einfluß sich das Elektron bewegt.

Für ein Mehrelektronensystem ergibt sich unter Vernachlässigung der Wechselwirkung zwischen verschiedenen Elektronen:

$$H_2 = \sum_i^n \Psi(r_i) (\vec{s}_i \cdot \vec{l}_i) \quad (78)$$

Die hierbei vernachlässigten Kopplungseffekte zwischen verschiedenen Elektronen sind für leichtere Atome sehr klein⁵²⁾⁵³⁾.

Der Operator H_2 ist in (78) als skalares Produkt von zwei Vektoroperatoren dargestellt und ist dadurch invariant gegenüber der gleichzeitigen Rotation von Spin- und Bahnkoordinaten der Elektronen. Die Eigenfunktionen des zusammengesetzten Operators $H = H_1 + H_2$ transformieren sich deshalb wie die entsprechenden Darstellungen

$$D^S \times D^L = \sum D^J \quad (79)$$

der Rotationsgruppe R_3 .

Die sich wie D^J transformierenden Linearkombinationen lassen sich aus (77) nach (3a) bilden

$$|vSL, JM_J\rangle = \sum_{M_S, M_L} |vSLM_S M_L\rangle \langle SLM_S M_L | JM_J\rangle \quad (80)$$

wobei J die Werte

$$J = L + S, L + S - 1, \dots |L - S|$$

annimmt. Das Transformationsverhalten von $H_1 + H_2$ bedingt, daß die Quantenzahlen M_S und M_L hier nicht mehr definiert

sind. Die $(2J+1)$ Eigenfunktionen zu einem Eigenwert von H_2 sind im allgemeinen Linearkombinationen der Funktionen $|vSL, JM_J\rangle$ gleicher J - aber unterschiedlicher v -, S - und L -Werte.

Die Berechnung der Matrixelemente von H_2 erfolgt in der üblichen Weise mit Hilfe der Operatorzerlegung

$$H_2 = \sum_i^m \mathcal{V}(r_i) \left(\frac{1}{2} \vec{s}_{i+} \cdot \vec{l}_{i-} + \frac{1}{2} \vec{s}_{i-} \cdot \vec{l}_{i+} + \vec{s}_{iZ} \cdot \vec{l}_{iZ} \right) \quad (81)$$

Als Elektronenfunktionen können die Funktionen von (77) oder zur besseren Charakterisierung der Termzustände diejenigen von (80) dienen. Im letzteren Fall ist die Matrix diagonal in J und M_J .

Zur Anwendung der Methode der irreduziblen Tensoroperatoren schreiben wir das skalare Produkt (78) (ohne Berücksichtigung der Bedingung der Zeitumkehr) als $H_2 \sim S_1 \cdot L_1$. Die Matrixelemente der Spinbahnkopplung über die Funktionen von (80) lassen sich mit (52), (59) und der Bedingung $\langle JOM_J | J' M_J' \rangle = \delta(J, J') \delta(M_J, M_J')$ in folgender Form darstellen:

$$\begin{aligned} \langle vSL, JM_J | H_2 | v'SL', J'M_J' \rangle &= \delta(J, J') \delta(M_J, M_J') (-1)^{J-L-S} \cdot \\ & \left[(2L+1)(2S+1) \right]^{\frac{1}{2}} \cdot W(SS'LL', 1J) \cdot \langle vSL || S_1 \cdot L_1 || v'SL' \rangle \cdot \mathcal{Y}_{n\ell} \end{aligned} \quad (82)$$

Dabei ist zu beachten, daß nur Matrixelemente über Funktionen mit gleichen J und M_J Werten auftreten können.

Das reduzierte Matrixelement $\langle vSL || S_1 \cdot L_1 || v'SL' \rangle$ in (82) kann aus den Tabellen von Racah⁴²⁾ entnommen werden, wobei das Auftreten des Faktors $[\ell(\ell+1)(2\ell+1)]^{\frac{1}{2}}$ beachtet werden muß (vgl. Abschn. III.2b).). In expliziter Form ergibt sich

für dieses reduzierte Matricelement aus (60)

$$\begin{aligned}
 \langle \ell^n, vSL \| S_1 \cdot L_1 \| \ell^n, vSL' \rangle &= n \cdot \langle s \| S_1 \| s \rangle \langle \ell \| L_1 \| \ell \rangle \cdot \\
 &(-1)^{L+S-\ell-s} \cdot [(2L+1)(2S+1)(2s+1)(2\ell+1)]^{\frac{1}{2}} \cdot \\
 &\sum_{S_p, L_p, \lambda_p} (-1)^{-L_p - S_p} W(ssSS', 1S_p) W(\ell\ell LL', 1L_p) \cdot \langle vSL \| v_p S_p L_p, s\ell \rangle \cdot \\
 &\langle vSL' \| v_p S_p L_p, s\ell \rangle
 \end{aligned} \quad (83)$$

Dabei gilt für die reduzierten Matricelemente der einzelnen Elektronen

$$\langle s \| S_1 \| s \rangle = [s(s+1)]^{\frac{1}{2}}$$

und

$$\langle \ell \| L_1 \| \ell \rangle = [\ell(\ell+1)]^{\frac{1}{2}}$$

Die Spin-Bahn-Konstante $\mathcal{Y}_{n\ell}$ ist durch

$$\mathcal{Y}_{n\ell} = \int |u_{n\ell}(r)|^2 \mathcal{Y}(r) r^2 dr$$

definiert und wird im allgemeinen der beobachtbaren Aufspaltung der Terme entnommen. In der "Zentralfeldnäherung" ist dabei vorausgesetzt, daß die Radialfunktionen $u_{n\ell}(r)$ der einzelnen Elektronen gleich sind.

c) Ligandenfeld.

Unter dem Einfluß eines äußeren elektrischen Feldes spalten die Elektronenzustände von Atomen und Ionen auf, wobei im allgemeinen zwei vereinfachende Annahmen gemacht werden:

- 1). Die betrachteten Elektronen sollen am Atom oder Ion lokalisiert sein, so daß der Einfluß des Feldes als eine Störung der Zustände des freien Atoms oder Ions behandelt

werden kann.

2). Das vom äußeren Feld aufgebaute Potential soll rein elektrostatisch sein.

Die Annahme der Elektronenlokalisierung am Zentralion erlaubt die Verwendung von Atomfunktionen als Basisfunktionen bei der Einführung des Potentials in den Hamiltonoperator. Mit $V(r_i, \theta_i, \varphi_i)$, als elektrischem Potential am Ort $(r_i, \theta_i, \varphi_i)$ des i -ten Elektrons, ist der Beitrag zum Hamiltonoperator durch

$$H_3 = \sum_i^n V(\vec{r}_i, \theta_i, \varphi_i) \quad (71)$$

gegeben. Dabei ist die Summe der n Eielektronenoperatoren $V(r_i, \theta_i, \varphi_i)$ symmetrisch gegenüber dem Elektronenaustausch.

Unter der Annahme von Ladungsschwerpunkten, die außerhalb eines hier interessierenden Bereichs liegen sollen und einer bestimmten Symmetrie entsprechend in der Umgebung angeordnet sind, erfüllt das Potential die Laplace-Gleichung⁺)

$$\nabla^2 V(r, \theta, \varphi) = 4\pi e \cdot \sigma(r)$$

wobei $\sigma(r)$ für die Ladungsdichte der Liganden am Ort des Elektrons steht.

Die Lösung dieser Gleichung zeigt, daß das Potential nach Kugelflächenfunktionen entwickelt werden kann, mit der allgemeinen Form

$$V(r, \theta, \varphi) = \sum_{k,a} A_{ka}(r) \cdot X_{k\Gamma_a} \cdot r^k \quad (84)$$

Hierbei steht $X_{k\Gamma_a}$ für die gegen Symmetrioperationen der

⁺) Margenau, Murphy³²⁾ S.273

betreffenden Symmetriegruppe G invariante Linearkombination der Kugelflächenfunktionen (vgl. (26)), k für den Grad der Lösung der Laplace-Gleichung und Γ_0 für die vollsymmetrische Darstellung der Symmetriegruppe G . Der Index a steht zur Unterscheidung falls die Reduktion der Darstellung D^k von R_3 (vgl. Abschn. II.4.) mehr als eine Darstellung Γ_0 von G ergibt. Der Koeffizient $A_{ka}(r)$ hängt von der Ladungsverteilung in der Umgebung des komplexen Ions ab, beeinflusst jedoch die Entwicklung in (84) nicht.

Der Operator H_3 ist gegen die Operatoren der Symmetriegruppe G invariant. Die entsprechenden Eigenfunktionen dieses Operators transformieren sich deshalb wie die irreduziblen Darstellungen Γ_i der Symmetriegruppe. Die Γ_i ergeben sich nun aus der Reduktion der Darstellungen D^L von (76) bzw. D^J von (79) der sphärischen Symmetriegruppe beim Übergang zur Symmetriegruppe G nach

$$D^L \longrightarrow \sum a \Gamma_i \quad \text{bzw.} \quad D^J \longrightarrow \sum b \Gamma_i$$

Die wie die irreduziblen Darstellungen Γ_i und deren Komponente ψ_i sich transformierenden Eigenfunktionen von H_3 , $|\alpha L \Gamma_i \psi_i\rangle$ bzw. $|\beta J \Gamma_i \psi_i\rangle$, lassen sich nach (26) aus den Funktionen $|\alpha LM\rangle$ bzw. $|\beta JM\rangle$ bilden. Da hierbei jedoch im allgemeinen mehrere gleiche Γ_i innerhalb einer Konfiguration ℓ^n auftreten können, ergeben sich die Eigenfunktionen von H_3 als Linearkombination der $|\alpha L \Gamma_i \psi_i\rangle$ bzw. $|\beta J \Gamma_i \psi_i\rangle$ zu verschiedenen Quantenzahlen αL bzw. βJ .

Der Vergleich von (84) mit (64) zeigt, daß $V(r, \theta, \varphi)$ die Form eines irreduziblen Tensoroperators hat. Die Matrix-

elemente dieses Operators über die Eielektronenfunktionen von (74) lassen sich leicht unter Beachtung von (65) und (55) in folgender Form ausdrücken:

$$\begin{aligned} \langle s, \ell \Gamma_\ell \psi_\ell | V(r, \Theta, \varphi) | s, \ell' \Gamma'_\ell \psi'_\ell \rangle &= \delta(\Gamma_\ell, \Gamma'_\ell) \delta(\psi_\ell, \psi'_\ell) \cdot \\ \sum_{k, a} (-1)^{2k} A_{ka}(r) \langle r^k \rangle &\langle \Gamma'_\ell \psi'_\ell | \Gamma_0 a k | \Gamma_\ell \psi_\ell \ell \rangle \langle \ell 0 | k \ell' 0 \rangle \cdot \end{aligned} \quad (85)$$

$$\left[\frac{(2\ell'+1)(2k+1)}{(2\ell+1) 4\pi} \right]^{\frac{1}{2}}$$

Dabei ist Γ_ℓ die aus der Reduktion der Darstellung D^ℓ beim Übergang von sphärischer Symmetrie zu Punktsymmetrie resultierende irreduzible Darstellung. Da $V(r, \Theta, \varphi)$ ein symmetrischer Operator ist (vgl. Abschn. II.5.), ist das Matrixelement für alle Komponenten ψ_ℓ von Γ_ℓ gleich. Aus den Eigenschaften der Vektorkopplungskoeffizienten folgen für k die einschränkenden Bedingungen $k \leq \ell + \ell'$ und $k + \ell + \ell' =$ gerade. Der für $k=0$ resultierende skalare Teil von (84) ist innerhalb einer Konfiguration konstant und trägt somit nichts zur Aufspaltung der Terme bei. Der Erwartungswert des Radialintegrals ist durch

$$\langle r^k \rangle = \int |u_{n\ell}(r)|^2 r^{k+2} dr$$

beschrieben. Die Koeffizienten $A_{ka}(r)$ lassen sich im Rahmen des einfachen Punktladungsmodells berechnen⁵⁴⁾. Wie sich jedoch zeigt, ist es vorzuziehen, die $A_{ka}(r)$ zusammen mit dem Radialanteil $\langle r^k \rangle$ aus der beobachteten Aufspaltung der Terme zu bestimmen. Zur Berechnung der in (66) definierten Koeffizienten von (85) wurden die relativen Phasen der Koeffizienten von (63) und die Basisbeziehungen in (28)

in Übereinstimmung mit Griffith⁷⁾ gewählt.

Über die Mehrelektronenfunktionen läßt sich innerhalb der hier dargestellten Methode des schwachen Feldes das Matrixelement von H_3 in analoger Weise berechnen. Mit (65) erhält man mit den durch $|\ell^n vSL, J \Gamma_J Y_J b\rangle$ ($\ell \leq 2$) charakterisierten Eigenfunktionen das Matrixelement

$$\langle \ell^n vSL, J \Gamma_J Y_J b | H_3 | \ell^n v'S'L', J' \Gamma'_J Y'_J b' \rangle = \delta(S, S') \delta(\Gamma_J, \Gamma'_J) \delta(Y_J, Y'_J) \cdot \sum_{k, a} \langle \Gamma_J Y_J b | \Gamma_a J^k | \Gamma'_J Y'_J b' \rangle A_{ka}(r) \langle \ell^n vSL, J || X_k || \ell^n v'S'L', J' \rangle \quad (86)$$

wobei

$$X_k = \sum_i^m r^k(i) Y_k(i)$$

Das reduzierte Matrixelement in (86) läßt sich mit (58a) und (60) auf die Einelektronenmatrixelemente von (55) zurückführen.

Im oktaedrischen Ligandenfeld definiert man im allgemeinen einen Parameter Dq durch die Einelektronenmatrixelemente⁺⁾

$$\begin{aligned} \langle t_2 \pm 1 | v_{Oh} | t_2 \pm 1 \rangle &= \langle t_2 0 | v_{Oh} | t_2 0 \rangle = -4 Dq \\ \langle e 0 | v_{Oh} | e 0 \rangle &= \langle e \pm 1 | v_{Oh} | e \pm 1 \rangle = 6 Dq \end{aligned} \quad (87)$$

Hierbei hat das Ligandenfeldpotential von (84) die Form

$$v_{Oh} = A_4(r) \cdot r^4 \cdot \left[\frac{\sqrt{21}}{6} Y_{40} + \frac{\sqrt{30}}{12} Y_{44} + \frac{\sqrt{30}}{12} Y_{4-4} \right]$$

Der Zusammenhang der darin enthaltenen Größen mit Dq läßt sich durch die Beziehung

+) Zur Bezeichnung der irreduziblen Darstellung des Oktaeders vgl. Griffith⁷⁾.

$$A_4(r) \langle r^4 \rangle = 4 \cdot \sqrt{21\pi} \cdot Dq$$

herstellen.

Davon ausgehend lassen sich für alle d^n -Konfigurationen die Matrixelemente im oktaedrischen Ligandenfeld in Einheiten von Dq angeben. Dabei ist zu beachten, daß entsprechend der Elektron-Loch-Analogie⁷⁾ die relativen Energien der Konfiguration d^n dieselben sind wie diejenigen von d^{10-n} , jedoch unter Umkehrung des Vorzeichens von Dq . Damit gleichzeitig dreht sich die Reihenfolge der Spaltterme um.

2) Methode des starken Feldes.

a) Ligandenfeld.

Der Ligandenfeldoperator von (71) ist ein symmetrischer Operator und ist somit gegenüber den Operatoren der Symmetriegruppe G invariant. Beim Übergang von der Rotationsgruppe R_3 zur Symmetriegruppe G zerfallen die irreduziblen Darstellungen der Einelektronenfunktionen von (73) wie

$$D^l \longrightarrow \sum a_i \Gamma_i$$

Die Einelektronenfunktionen $|\alpha \Gamma_i \gamma_i\rangle$ der Symmetriegruppe G sind dabei nach ihrem Transformationsverhalten durch die irreduzible Darstellung Γ_i und deren Komponente γ_i charakterisiert. Zur Unterscheidung gleicher Γ_i steht α . Die Funktionen mit n Elektronen stellen sich als Produkt der Einelektronenfunktionen dar, wobei durch $(\Gamma_1 \Gamma_2 \dots \Gamma_n)$

eine Konfiguration von n Elektronen im Ligandenfeld der Symmetriegruppe G gekennzeichnet ist.

Da der Ligandenfeldoperator H_3 nicht auf den Elektronenspin wirkt, ist eine Einelektronenfunktion unter Einschluß des Spins durch die Produktfunktion

$$|\alpha \Gamma_m_s \Psi\rangle = |s m_s\rangle |\alpha \Gamma \Psi\rangle \quad (88)$$

dargestellt. Die n -Elektronenfunktion wird wie oben als Produkt der n Einelektronenfunktionen gebildet.

Die Matrixelemente von H_3 über die Einelektronenfunktionen $|\alpha \Gamma_m_s \Psi\rangle$ lassen sich nach (85) berechnen. Die Matrixelemente über die Mehrelektronenfunktionen setzen sich nach (71) additiv aus diesen Einelektronenmatrixelementen zusammen.

Unter dem Einfluß eines oktaedrischen Ligandenfeldes spalten die fünf d -Elektronenfunktionen von (73) in zwei Funktionssätze auf, deren relative Energien nach (87) durch den Ligandenfeldparameter Dq bestimmt sind.

b). Elektronenwechselwirkung.

Bei Berücksichtigung des Operators H_1 der Elektronenwechselwirkung im Hamiltonoperator sind die Eigenfunktionen invariant gegenüber der gleichzeitigen Transformation aller Einelektronenfunktionen. Die Eigenfunktionen des Hamiltonoperators transformieren sich dann wie das direkte Produkt der irreduziblen Darstellungen in

$$\Gamma_1 \times \Gamma_2 \times \dots \times \Gamma_n = \sum b_i \Gamma_i \quad (89)$$

wobei $\Gamma_1, \Gamma_2 \dots \Gamma_n$ für die n irreduziblen Darstellungen der n Eielektronenfunktionen stehen. Eine Funktion für zwei Elektronen bildet man nun nach (3a) und (16a) durch

$$|\alpha_i \Gamma_i \alpha'_i \Gamma'_i S \Gamma_S M_S \psi_i\rangle = \sum_{\substack{m_s, m'_s \\ \psi_i, \psi'_i}} |\alpha_i \Gamma_i m_s \psi_i\rangle \cdot |\alpha'_i \Gamma'_i m'_s \psi'_i\rangle \cdot \langle \Gamma_i \Gamma'_i \psi_i \psi'_i | \Gamma_S M_S \rangle \cdot \langle s s m_s m'_s | S M_S \rangle \quad (90)$$

Die Quantenzahlen S, M_S, s und m_s sind in der üblichen Weise durch den Elektronenspin bestimmt, während ψ_i für die Komponente einer irreduziblen Darstellung Γ_i von (89) steht. Die entsprechende antisymmetrische Funktion für n Elektronen entsteht in gleicher Weise aus den Funktionen der $n-1$ Elektronen. Nach (19) bleibt jedoch stets ein allgemeiner Phasenfaktor unbestimmt. Die n -Elektronenzustände sind nun $(2S+1) \cdot d_{\Gamma_i}$ -fach entartet, wobei d_{Γ_i} für die Dimension der irreduziblen Darstellung Γ_i steht.

Da H_1 von (75) ein skalarer Operator ist, sind nur Matrixelemente von H_1 zwischen gleichen Funktionen $|S \Gamma_i M_S \psi_i\rangle$ von Null verschieden. Berücksichtigt man den antisymmetrischen Charakter der n -Elektronenfunktionen, lassen sich die Matrixelemente des spinfreien Operators H_1 in Abhängigkeit von Integralen

$$\langle \alpha_1 \Gamma_1 m_s \psi_1, \alpha_2 \Gamma_2 m'_s \psi_2 | H_1 | \alpha_3 \Gamma_3 m_s \psi_3, \alpha_4 \Gamma_4 m'_s \psi_4 \rangle$$

der Eielektronenfunktionen darstellen. Dabei sind die Eielektronenfunktionen $|\alpha \Gamma m_s \psi\rangle$ dieser Integrale nach (26) Linearkombinationen der Funktionen in (74). Die Matrixelemente von H_1 über die n -Elektronenfunktionen $|S \Gamma M_S \psi\rangle$

lassen sich somit (vgl. Abschn. III.1.a.) in Abhängigkeit von den Parametern F^k angeben.

Für die Konfigurationen d^n im oktaedrischen Ligandenfeld sind die Matrixelemente der skalaren Elektronenwechselwirkung bei Tanabe und Sugano⁶⁾ tabelliert.

c) Spin-Bahn-Kopplung.

Der Operator der Spin-Bahn-Kopplung von (78) ist als skalares Produkt zweier Vektoroperatoren invariant gegenüber den Transformationen der Symmetriegruppe G . Ebenso ist der Operator invariant gegenüber der gleichzeitigen Transformation aller Spin- und Bahnkoordinaten. Die Eigenfunktionen des Operators H_2 von (78) in der Symmetriegruppe G transformieren sich deshalb wie das direkte Produkt⁺⁾

$$\Gamma_S \times \Gamma = \sum \Gamma_T \quad (91)$$

wobei Γ_S bzw. Γ für die irreduziblen Darstellungen der Spin- bzw. Bahnfunktionen der aus (90) folgenden n -Elektronenfunktionen stehen. Die irreduzible Darstellung Γ_S entsteht aus der Reduktion

$$D^S \rightarrow \sum_i a_i \Gamma_S^i \quad (92)$$

der Darstellung D^S von R_3 beim Übergang zur Symmetriegruppe G . Aus (16a) lassen sich nun die Spin-Bahn-Funktionen

$$|\alpha \Gamma_S \Gamma, \Gamma_T \Psi_T\rangle = \sum_{\Psi_S \Psi} |\alpha \Gamma_S \Gamma_S \Psi\rangle \langle \Gamma_S \Gamma_S \Psi | \Gamma_T \Psi_T \rangle \quad (93)$$

der irreduziblen Darstellungen Γ_T von (91) bilden. Die

+) Aus dem direkten Produkt sollen dabei keine gleichen irreduziblen Darstellungen Γ_T entstehen.

Eigenfunktionen von H_2 sind jedoch im allgemeinen Linearkombinationen dieser Funktionen mit gleichen irreduziblen Darstellungen Γ_T und Komponenten γ_T .

Die Berechnung der Matrixelemente von H_2 über die Funktionen von (93) kann mit (93), (90), (26) und der Operatorzerlegung von (81) erfolgen.

Durch Anwendung des Wigner-Eckart-Theorems kann die Bestimmung dieser Matrixelemente vereinfacht werden. Für die Matrixelemente der Spin-Bahn-Kopplung von H_2 über die Funktionen von (93) läßt sich mit (16a) und (56a) die Beziehung

$$\langle \alpha \Gamma_S \Gamma_T \gamma_T | H_2 | \alpha' \Gamma'_S \Gamma'_T \gamma'_T \rangle = \delta(\Gamma_T, \Gamma'_T) \delta(\gamma_T, \gamma'_T) \cdot \quad (94)$$

$$c(\Gamma_S \Gamma \Gamma'_S \Gamma', \Gamma_T) \langle \alpha \Gamma_S \parallel H_2 \parallel \alpha' \Gamma'_S \Gamma' \rangle$$

ableiten. Der Koeffizient $c(\Gamma_S \Gamma \Gamma'_S \Gamma', \Gamma_T)$ wurde von Griffith⁵⁵⁾ eingeführt und ist mit den Racah-Koeffizienten von (7) vergleichbar⁺). Man kann ihn aus (94) mit (16a) und (56a) auf die Kopplungskoeffizienten von (19) zurückführen wie auch mit (94), (16b) und (18) aus dem homogenen Gleichungssystem in

$$\langle \alpha \Gamma_S \Gamma \gamma_S \gamma | H_2 | \alpha' \Gamma'_S \Gamma' \gamma'_S \gamma' \rangle = \langle \alpha \Gamma_S \parallel H_2 \parallel \alpha' \Gamma'_S \Gamma' \rangle \cdot \delta(\gamma'_S, \gamma'_S) \cdot \quad (95)$$

$$\delta(\gamma, \gamma') \sum_{\Gamma_T, \gamma_T} c(\Gamma_S \Gamma \Gamma'_S \Gamma', \Gamma_T) \langle \Gamma_S \Gamma \gamma_S \gamma | \Gamma_T \gamma_T \rangle \langle \Gamma_T \gamma_T | \Gamma'_S \Gamma' \gamma'_S \gamma' \rangle$$

bestimmen. Ein multiplikativer Faktor bleibt dabei jeweils unbestimmt. Das reduzierte Matrixelement von (94) kann nun

+) Ähnliche Koeffizienten wurden von Tanabe und Sugano⁶⁾ verwendet.

aus (95) berechnet werden, so daß der unbestimmte Faktor formal im reduzierten Matricelement enthalten ist.

Für den besonderen Fall des oktaedrischen Ligandenfeldes sind die Koeffizienten $c(\Gamma_S \Gamma' \Gamma'_S \beta \Gamma_T)$ für alle Konfigurationen der d-Elektronen bei Griffith⁵⁵⁾ tabelliert. Dabei muß β zur Unterscheidung für den Fall eingeführt werden, daß aus der Kopplung von Spinfunktionen mit $S > 1$ mit den sich wie die irreduziblen Darstellungen T_1 oder T_2 transformierenden Bahnfunktionen gleiche Γ_T entstehen. Für $S \leq 1$ muß β nicht angegeben werden, da die Reduktion nach (92) nur eine irreduzible Darstellung Γ_S ergibt. Da sich T_1 wie die irreduzible Darstellung D^1 von R_3 transformiert und außerdem zwischen den Darstellungen T_2 und T_1 die Transformation

$$|T_2 \psi_2\rangle = \sum |A_2 a_2\rangle |T_1 \psi_1\rangle \langle A_2 T_1 a_2 \psi_1 | T_2 \psi_2 \rangle \quad (96)$$

gilt, ordnet man β die Quantenzahl J aus $\vec{J} = \vec{S} + \vec{L}$ mit $L = 1$ und $S > 1$ zu. Für diesen Fall kann man nun die Kopplung der Spinfunktion $|S M_S\rangle$ mit der Bahnfunktion $|\alpha T_i \psi_i\rangle$ durch die Beziehung

$$|\alpha S T_i, \beta \Gamma_T \psi_T\rangle = \sum_{M_i, M_S, \psi_i} \langle J M_J | \Gamma_T \psi_T \rangle \langle S M_S \psi_i | J M_J \rangle |\alpha S T_i M_S \psi_i\rangle \quad (97)$$

beschreiben, wobei $\beta = J$ und $\psi_i = 1, 0, -1$. Für $i=2$ muß zusätzlich (96) eingeführt werden.

Die zusammengefaßten Kopplungskoeffizienten in der (93) entsprechenden Form

$$|\alpha S \Gamma', \beta \Gamma_T \psi_T\rangle = \sum_{M_i, \psi} |\alpha S \Gamma M_S \psi\rangle \langle S \Gamma M_S \psi | \beta \Gamma_T \psi_T \rangle \quad (98)$$

sind für alle irreduziblen Darstellungen der oktaedrischen d-Elektronenkonfigurationen bei Griffith⁵⁵⁾ tabelliert⁺).

Für die Berechnung der Spin-Bahn-Matrizen der oktaedrischen Konfiguration d^4, d^6 wurden die Phasen der Basisfunktionen von (98) in Übereinstimmung mit Schroeder¹⁵⁾ gewählt.

3) Magnetische Suszeptibilität.

Unter dem Einfluß eines äußeren magnetischen Feldes wird die Entartung der Elektronenzustände eines komplexen Ions aufgehoben. Dieser Effekt kann im Hamiltonoperator von (67) in erster Näherung durch den Operator H_4 von (72) eingeführt werden⁷⁾. Im Rahmen der Methode des schwachen Feldes kann man nach (76) die Beziehungen $\vec{L} = \sum_i \vec{\ell}_i$ und $\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i$ benutzen, so daß sich für den Operator die einfache Form

$$H_4 = \beta \vec{H} \cdot (k\vec{L} + 2\vec{S}) \quad (100)$$

ergibt. Die Operatoren von (72) bzw. (100) sind Vektoroperatoren, d.h. Tensoroperatoren der Stufe 1. Die irreduzible Darstellung D^1 von R_3 der Drehimpulsoperatoren spaltet beim Übergang zur Symmetriegruppe G entsprechend

+) Schroeder¹⁵⁾ verwendet $\beta = \Gamma_S$ zur Unterscheidung gleicher Γ_T , so daß für (97) die Beziehung

$$\langle \alpha ST_i, \beta \Gamma_T \Psi_T \rangle = \sum_{M_i, M_S, \Psi_i} \langle \Gamma_S T_i \Psi_S \Psi_i | \Gamma_T \Psi_T \rangle \langle S M_S | \Gamma_S \Psi_S \rangle \langle \alpha ST_i M_S \Psi_i \rangle \quad (99)$$

mit $\beta = \Gamma_S$ steht. Dabei sind die Matrizen der Basisfunktionen von (99) durch eine unitäre Transformation mit den Matrizen der Basisfunktionen von (98) verbunden.

$$D^1 \rightarrow \sum \Gamma_i$$

auf. Nach Abschn. II.11). kann H_4 in Glieder zerlegt werden, die sich wie bestimmte irreduzible Darstellungen von G transformieren. Nach (16a) ergibt sich damit für das skalare Produkt in (100) die Beziehung

$$\vec{H} \cdot (k\vec{L} + 2\vec{S}) = \sum_{\Gamma, \gamma, \gamma'} \langle \Gamma \Gamma_\gamma \gamma | \Gamma_0 \rangle H^{\Gamma \gamma'} \cdot (k\vec{L} + 2\vec{S})^{\Gamma \gamma} \quad (101)$$

wobei $(k\vec{L} + 2\vec{S})^{\Gamma \gamma}$ bzw. $H^{\Gamma \gamma'}$ für die Komponenten von $(k\vec{L} + 2\vec{S})$ bzw. die Linearkombination von $\vec{H}_x$, $\vec{H}_y$ und $\vec{H}_z$ steht, die sich wie die Komponenten γ bzw. γ' der irreduziblen Darstellung Γ transformieren.

Für Konfigurationen mit mehreren d-Elektronen ist die vollständige Matrix des Zeeman-Operators von (72) bzw. (100) über die Spin-Bahn-Funktionen von (98) bzw. (86) relativ groß. Zur Berechnung der magnetischen Suszeptibilität lassen sich jedoch im Rahmen der Störungstheorie II. Ordnung Vereinfachungen einführen, so daß die Diagonalisierung dieser Matrizen nicht notwendig ist.

Dabei wird die durch H_4 verursachte Aufspaltung innerhalb der Energiezustände $E_m^{(0)}$ des ungestörten Systems als sehr klein gegenüber der Energiedifferenz zwischen verschiedenen $E_m^{(0)}$ angenommen. Unter dieser Voraussetzung kann man die Energie des gestörten Systems als Potenzreihe nach der magnetischen Feldstärke H entwickeln

$$E_m = E_m^{(0)} + E_m^{(1)} \cdot H + E_m^{(2)} \cdot H^2 + \dots$$

Die einzelnen Glieder sind durch die Beziehungen

$$E_m^{(1)} = \langle m | (k\vec{L} + 2\vec{S}) | m \rangle \cdot \beta$$

und

$$E_m^{(2)} = \frac{\sum_{n \neq m} |\langle m | (k\vec{L} + 2\vec{S}) | n \rangle|^2 \beta^2}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}} \quad (102)$$

gegeben. Die Eigenfunktionen des ungestörten Hamiltonoperators sind durch

$$|m\rangle = \sum_i^N c_i^{\Gamma_T} |\alpha S \Gamma, \beta \Gamma_T \gamma_T\rangle$$

bzw.

$$|m\rangle = \sum_i^N c_i^{\Gamma_J} |vSL, J \Gamma_J \gamma_J\rangle$$

definiert. Die dabei auftretenden Koeffizienten erhält man aus der Diagonalisierung der entsprechenden Spin-Bahn-Matrizen. Die Größe $E_n^{(0)}$ bzw. die Funktion $|n\rangle$ steht für die von $E_m^{(0)}$ bzw. $|m\rangle$ verschiedene Energie bzw. Eigenfunktion des ungestörten Systems. Die Zahl der Basisfunktionen der Spin-Bahn-Matrix innerhalb der irreduziblen Darstellung Γ_T bzw. Γ_J des ungestörten Systems ist durch N bezeichnet. Die Summe in (102) erstreckt sich über alle M Zustände des ungestörten Systems.

Die molare magnetische Suszeptibilität erhält man dann aus der "Van Vleck-Formel" 4)

$$\chi_{\text{mol}} = N_L \frac{\sum_m^M \left[\frac{E_m^{(1)2}}{kT} - 2 E_m^{(2)} \right] \exp(-E_m^{(0)}/kT)}{\sum_m^M \exp(-E_m^{(0)}/kT)} \quad (103)$$

wobei N_L für die Loschmidtsche Zahl steht. Das effektive

magnetische Moment μ_{eff} läßt sich dann aus dem Ausdruck⁺⁾

$$\mu_{\text{eff}}^2 = \frac{3kT \chi_{\text{mol}}}{N_L \beta^2} \quad (104)$$

berechnen.

Die in (102) enthaltenen Matrixelemente des Zeemanoperators über die Funktionen von (98) bzw. (86) lassen sich mit Hilfe der Entwicklung (101) des Operators bestimmen.

Wesentlich einfacher ist die Berechnung dieser Matrixelemente nach der Methode des schwachen Feldes mit der aus (101), (65), (58a), (58b) und (60b) folgenden Beziehung

$$\begin{aligned} \langle vSL, J \Gamma_J \psi_J b | (k\vec{L} + 2\vec{S})^{\Gamma_J} | vSL, J' \Gamma_J' \psi_J' b \rangle &= \delta(v, v') \cdot \delta(S, S') \cdot \\ \delta(L, L') \cdot \langle \Gamma_J' \psi_J' b | \Gamma_J L | \Gamma_J \psi_J b \rangle \cdot &\left[(-1)^{J+L-S-1} \cdot k \cdot W(LLJJ', 1S) \cdot \right. \\ &[(2J'+1)(2L+1)(L+1)L]^{\frac{1}{2}} + (-1)^{J+S-L-1} \cdot 2 \cdot W(SSJJ', 1L) \cdot \\ &\left. [(2J'+1)(2S+1)(S+1)S]^{\frac{1}{2}} \right] \end{aligned} \quad (105)$$

Dieses Matrixelement tritt nur für irreduzible Darstellungen auf, deren Kopplungskoeffizient $\langle \Gamma_J' \psi_J' b | \Gamma_J \psi_J b \rangle$ von (56a) nicht verschwindet.

Innerhalb der Methode des starken Feldes läßt sich hingegen keine einfache Beziehung formulieren, so daß hierfür der Einfluß des äußeren Magnetfeldes nur für oktaedrische Symmetrie des Ligandenfeldes betrachtet werden soll^{&)}.

+) Für χ_{mol} in cgs-Einheiten und μ_{eff} in atomaren Einheiten ergibt sich $(3k/N_L \beta^2)^{\frac{1}{2}} = 2.8274$.

&) Ebenso ist im folgenden die Zahl der d-Elektronen als gerade angenommen.

Für ein Ligandenfeld oktaedrischer Symmetrie genügt es, in der Entwicklung von (101) allein die Komponenten des magnetischen Feldvektors und der Drehimpulsoperatoren in Richtung der z-Achse zu betrachten. Der Operator $(k\vec{L}_z + 2\vec{S}_z)$ transformiert sich dann unter den Operatoren der Symmetriegruppe des Oktaeders wie die Darstellung $T_1 0$. Bei Anwendung des Wigner-Eckart-Theorems ergeben sich für (102) nichtverschwindende Matrixelemente nur über die folgenden Darstellungskomponenten $\Gamma_T \chi_T$ bzw. $\Gamma_J \chi_J$:

$$\begin{aligned}
 &\langle A_1 a_1 | (kL_z + 2S_z) | T_1 0 \rangle \\
 &\langle A_2 a_2 | (kL_z + 2S_z) | T_2 0 \rangle \\
 &\langle E \theta | (kL_z + 2S_z) | T_1 0 \rangle \\
 &\langle E \xi | (kL_z + 2S_z) | T_2 0 \rangle \\
 &\langle T_1 \pm 1 | (kL_z + 2S_z) | T_1 \pm 1 \rangle \\
 &\langle T_1 \pm 1 | (kL_z + 2S_z) | T_2 \mp 1 \rangle \\
 &\langle T_2 \pm 1 | (kL_z + 2S_z) | T_2 \pm 1 \rangle
 \end{aligned} \tag{106}$$

Die Berechnung der Matrixelemente von (106) über die Funktionen von (98) erfolgt durch vollständige Entwicklung der Funktionen $\langle \alpha S \Gamma, \beta \Gamma_T \chi_T \rangle$ nach (98) und (90) und führt zu den Einelektronenmatrixelementen über die Funktionen von (88) mit den Einelektronenoperatoren von (72):

$$\begin{aligned}
 \langle t_{2i}^4 1 | (k\ell_z + 2s_z) | t_{2i}^4 1 \rangle &= -k + 1 \\
 \langle t_{2i}^4 -1 | (k\ell_z + 2s_z) | t_{2i}^4 -1 \rangle &= k + 1 \\
 \langle t_{2i}^4 0 | (k\ell_z + 2s_z) | t_{2i}^4 0 \rangle &= 1 \\
 \langle e_i^4 \theta | (k\ell_z + 2s_z) | e_i^4 \theta \rangle &= 1
 \end{aligned}$$

$$\langle e_{\frac{1}{2}}^1 \ell \mid (k \ell_z + 2s_z) \mid e_{\frac{1}{2}}^1 \ell \rangle = 1$$

$$\langle e_{\frac{1}{2}}^1 \ell \mid (k \ell_z + 2s_z) \mid t_{2\frac{1}{2}}^1 0 \rangle = 2k$$

Die Methoden des starken und schwachen Feldes ergeben so nach (106) je vier voneinander unabhängige Matrizen, deren Matricelemente über (102), (103) und (104) auf das magnetische Moment führen.

IV) Ergebnisse

Für die Konfiguration d^4, d^6 wurden die vollständigen Energiematrizen unter Berücksichtigung eines Ligandenfeldes oktaedrischer bzw. tetraedrischer Symmetrie, der spinunabhängigen, elektrostatischen Elektronenwechselwirkung und der skalaren Spin-Bahn-Wechselwirkung nach den Methoden des starken und schwachen Feldes berechnet. Die expliziten Ausdrücke für die Matrixelemente der Elektronenwechselwirkung und der Spin-Bahn-Kopplung des starken Feldes sind bei Tanabe und Sugano⁶⁾ bzw. Schroeder¹⁵⁾ angegeben. Bei unseren Rechnungen sind einige Basisfunktionen abweichend von Schroeder charakterisiert worden. Diese Matrixelemente der Spin-Bahn-Kopplung sind in Anhang AI. angegeben. Die vollständigen Energiematrizen des schwachen Feldes sind in Anhang AII. zusammengestellt.

Die Matrizen, die durch unterschiedliche Basisfunktionen $|\alpha S \Gamma, \beta \Gamma_T \nu_T\rangle$ bzw. $|\nu SL, J \Gamma_J \nu_J a\rangle$ gekennzeichnet sind, wurden für bestimmte Parameter Dq , B , C und ζ diagonalisiert. Dabei konnte gezeigt werden, daß die nach voneinander unabhängigen Methoden des starken und schwachen Feldes berechneten Matrizen zu übereinstimmenden Eigenwerten führen. Außerdem ergeben auch die von Schroeder¹⁵⁾ berechneten Spin-Bahn-Matrizen Eigenwerte, die mit den hier berechneten identisch sind.

Anschließend wurden die vollständigen Matrizen des Operators des magnetischen Moments über die Basisfunktionen $|\alpha S \Gamma, \beta \Gamma_T \nu_T\rangle$ bzw. $|\nu SL, J \Gamma_J \nu_J a\rangle$ der Spin-Bahn-

Kopplung berechnet. Die dabei nach der Methode des starken Feldes berechneten Matrixelemente sind in Anhang AIII. zusammengestellt. In dieser Weise konnten die magnetischen Momente nach den Methoden des starken und schwachen Feldes in Abhängigkeit von den Ligandenfeldparametern ermittelt werden. Die voneinander unabhängigen Methoden erbrachten dabei übereinstimmende Ergebnisse.

Im Rahmen der Methode des schwachen Feldes konnten die Berechnungen sowohl aller Matrixelemente, wie auch die der Termenergien und magnetischen Momente auf der Grundlage der oben abgeleiteten Beziehungen in programmierter Form durchgeführt werden. Abb.1 zeigt das Flußdiagramm des entsprechenden allgemeinen Rechenprogramms. Ebenso wurden Programme zur Berechnung der Termenergien und magnetischen Momente innerhalb der Methode des starken Feldes angefertigt.

Innerhalb beider Methoden des starken und schwachen Feldes mußten jeweils zur Berechnung der Termenergien fünf Matrizen berechnet und diagonalisiert werden, deren irreduzible Darstellungen Γ_T^{+} und Dimensionen N im folgenden angegeben sind:

Γ_T	Γ_1	Γ_2	Γ_3	Γ_4	Γ_5
N	14	8	19	23	27

Die Berechnungen der magnetischen Eigenschaften erfolgte innerhalb der Methode des starken und schwachen

+) Zur Charakterisierung der irreduziblen Darstellungen nach Einführung der Spin-Bahn-Kopplung werden im allgemeinen die Darstellungssymbole Γ_i nach Bethe verwendet.

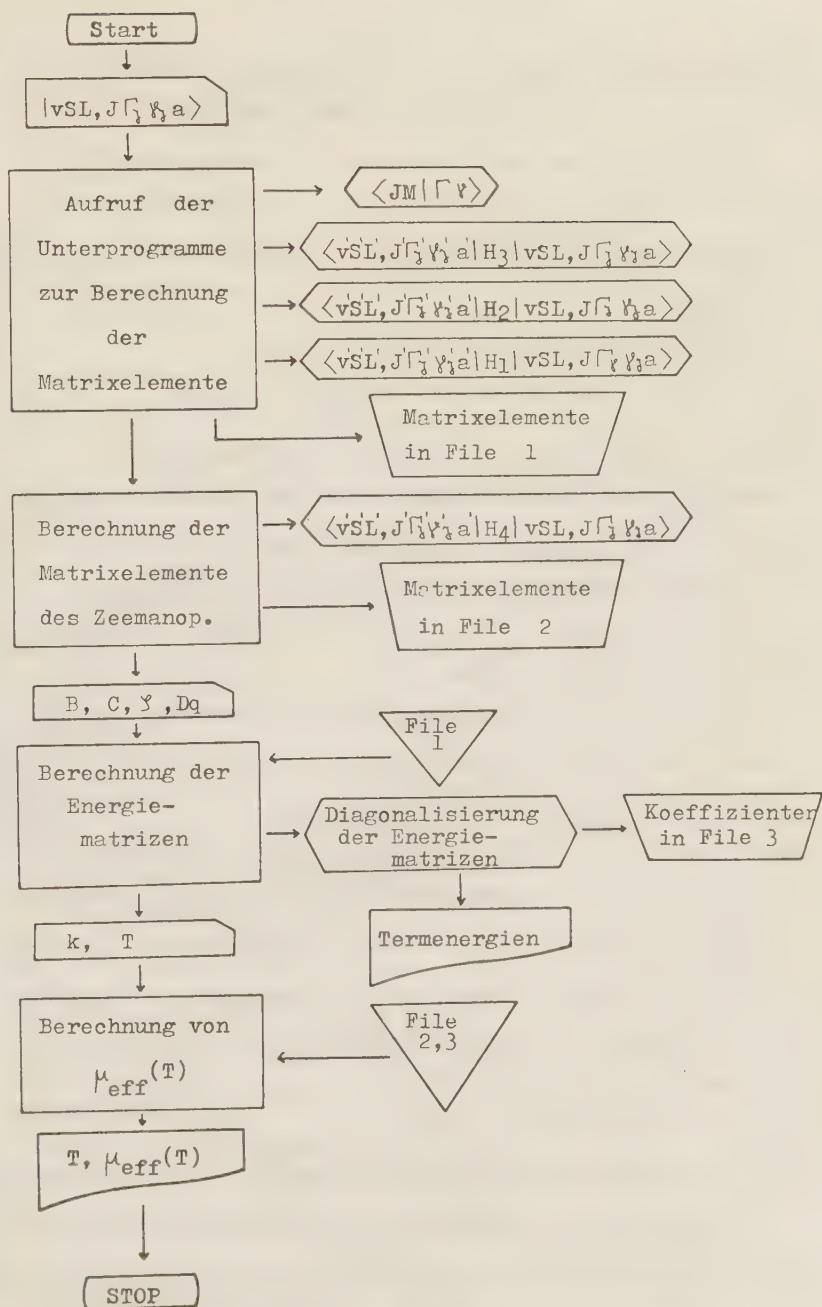


Abb.1 : Das allgemeine Flußdiagramm des Rechenprogramms zu den Berechnungen innerhalb der Methode des schwachen Feldes.

Feldes auf der Grundlage der vollständigen, 210×210 -dimensionalen Matrix des Zeeman-Operators.

Wie sich zeigen läßt, verursachen Ligandenfelder oktaedrischer und tetraedrischer Symmetrie gleiche Aufspaltung der Elektronenzustände, jedoch mit umgekehrter Anordnung der Terme. Für die Ligandenfeldparameter gilt dabei die Beziehung

$$Dq(\text{Tetraeder}) = -\frac{4}{9} Dq(\text{Oktaeder})$$

Es wurde deshalb hier zur Vereinfachung und Unterscheidung anstelle von $Dq(\text{Tetraeder})$ der Parameter Dq mit negativem Vorzeichen verwendet. Die Vorzeichenänderung der Parameter Dq und ζ bei Anwendung der hier berechneten Matrizen auf verschiedene Problemstellungen sind bei Griffith⁷⁾ diskutiert.

Abb.2 bzw. Abb.3 zeigt das vollständige Diagramm aller Terme eines oktaedrischen bzw. tetraedrischen d^4 -Elektronensystems. Die Parameterwerte $B=800 \text{ cm}^{-1}$ und $C=4B^+)$ entsprechen komplexen Ionen mittlerer Ligandenfeldstärke, z.B. Hexaquoionen von Cr^{2+} oder Mn^{3+} . Für die Spin-Bahn-Konstante ζ wurde aus den Werten der freien

+) Für Cr^{2+} bzw. Mn^{3+} ergab die Bestimmung von B und C nach der Methode der kleinsten Quadrate aus den Spektren der freien Ionen⁵⁶⁾ $B=899 \text{ cm}^{-1}$, $C=3117 \text{ cm}^{-1}$ bzw. $B=1082 \text{ cm}^{-1}$, $C=3916 \text{ cm}^{-1}$. Für $B_{\text{Komplex}} = \beta \cdot B_{\text{freies Ion}}$ wurde als nephelauxetischer Faktor⁵⁷⁾ $\beta=0.88$ bzw. $\beta=0.75$ angenommen, wie er Hexaquoionen $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6^{n+}$ mit $n=2$ bzw. $n=3$ entspricht.

b.2 : Vollständiges Energiediagramm für die Konfiguration d^4 in oktaedrischer Symmetrie in Abhängigkeit von Dq .

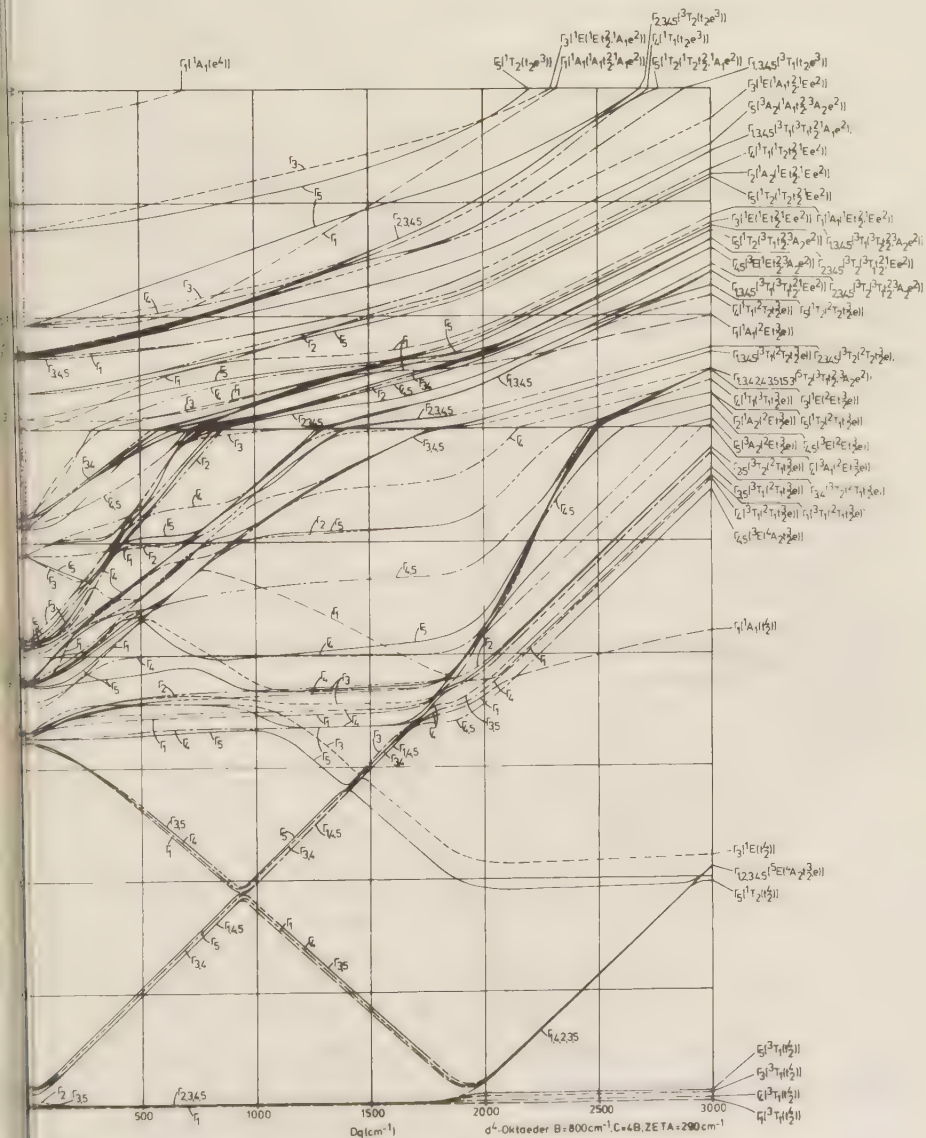
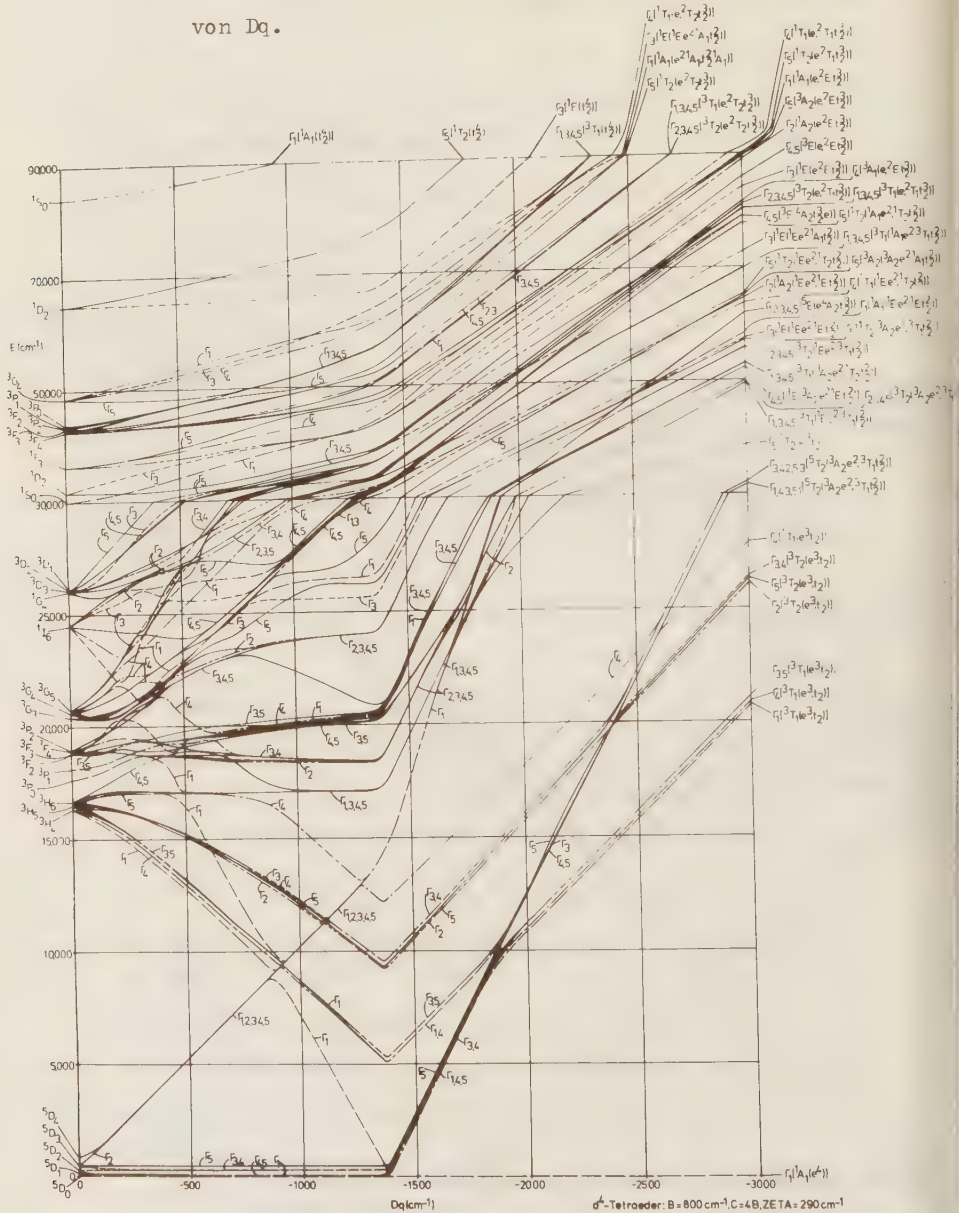


Abb.3 : Vollständiges Energiediagramm für die Konfiguration d^4 in tetraedrischer Symmetrie in Abhängigkeit von Dq .



Ionen ein angenäherter Mittelwert von $\zeta=290 \text{ cm}^{-1}$ gebildet⁴⁾. Abb.4 bzw. Abb.5 zeigt das Verhalten der energetisch tieferen Terme in dem Teil der Energiediagramme, in dem ein Wechsel des Grundzustands erfolgt.

Abb.6 bzw. Abb.7 stellt das Energiediagramm für ein Elektronensystem von 6 d-Elektronen in oktaedrischer bzw. tetraedrischer Umgebung dar. Die dort verwendeten Parameterwerte $B=806 \text{ cm}^{-1}$, $C=4B$ ⁵⁾ entsprechen wieder komplexen Ionen mittlerer Ligandenfeldstärke, z.B. Hexaquoionen von Fe^{2+} . Für die Spin-Bahn-Kopplungskonstante ζ wurde der angenäherte Wert des freien Fe^{2+} -Ions $\zeta=420 \text{ cm}^{-1}$ angenommen⁶⁾. Abb.8 bzw. Abb.9 zeigt entsprechend mit Beschränkung auf die energetisch tieferen Zustände den Teil der Energiediagramme, in dem der Wechsel des Grundzustands erfolgt.

-
- +) Die Bestimmung von ζ aus der Aufspaltung des ^5D -Terms der freien Ionen⁵⁶⁾ Cr^{2+} bzw. Mn^{3+} ergab $\zeta=228 \text{ cm}^{-1}$ bzw. $\zeta=348 \text{ cm}^{-1}$.
- &) Für Fe^{2+} ergab die Bestimmung von B und C nach der Methode der kleinsten Quadrate aus den Spektren des freien Ions⁵⁶⁾ $B=916 \text{ cm}^{-1}$, $C=3867 \text{ cm}^{-1}$. Der nephelauxetische Faktor⁵⁷⁾ wurde mit $\beta=0.88$ angenommen. Für Co^{3+} existieren bisher keine experimentellen Messungen der Elektronenspektren.
- §) Die Bestimmung der Spin-Bahn-Konstanten ζ für Fe^{2+} aus der Aufspaltung des Grundterms ^5D nach obiger Methode ergab $\zeta=416 \text{ cm}^{-1}$.

Abb.4 : Abhängigkeit der Spin-Bahn-Niveaus für die Zustände $^5E(t_2^3e)$ und $^3T_1(t_2^4)$ von Dq im oktaedrischen d^4 -Elektronensystem beim Überschneidungspunkt ($B=800\text{ cm}^{-1}$, $C=4B$, $\zeta=290\text{ cm}^{-1}$).

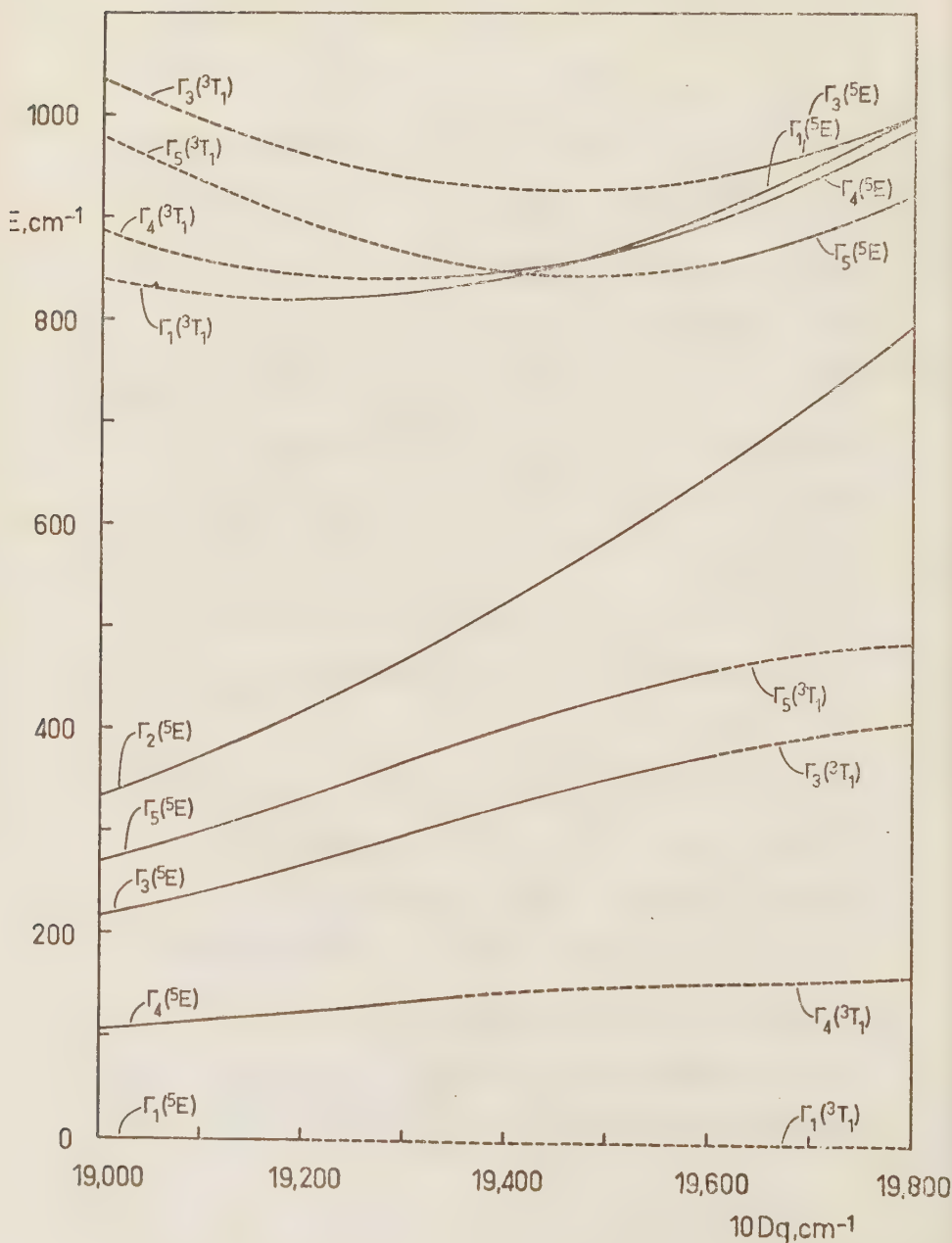


Abb.5 : Abhängigkeit der Spin-Bahn-Niveaus für die Zustände $^5T_2(e^2t_2^2)$ und $^1A_1(e^4)$ von Dq im tetraedrischen d^4 -Elektronensystem beim Überschneidungspunkt ($B=800\text{ cm}^{-1}$, $C=4B$, $\zeta=290\text{ cm}^{-1}$).

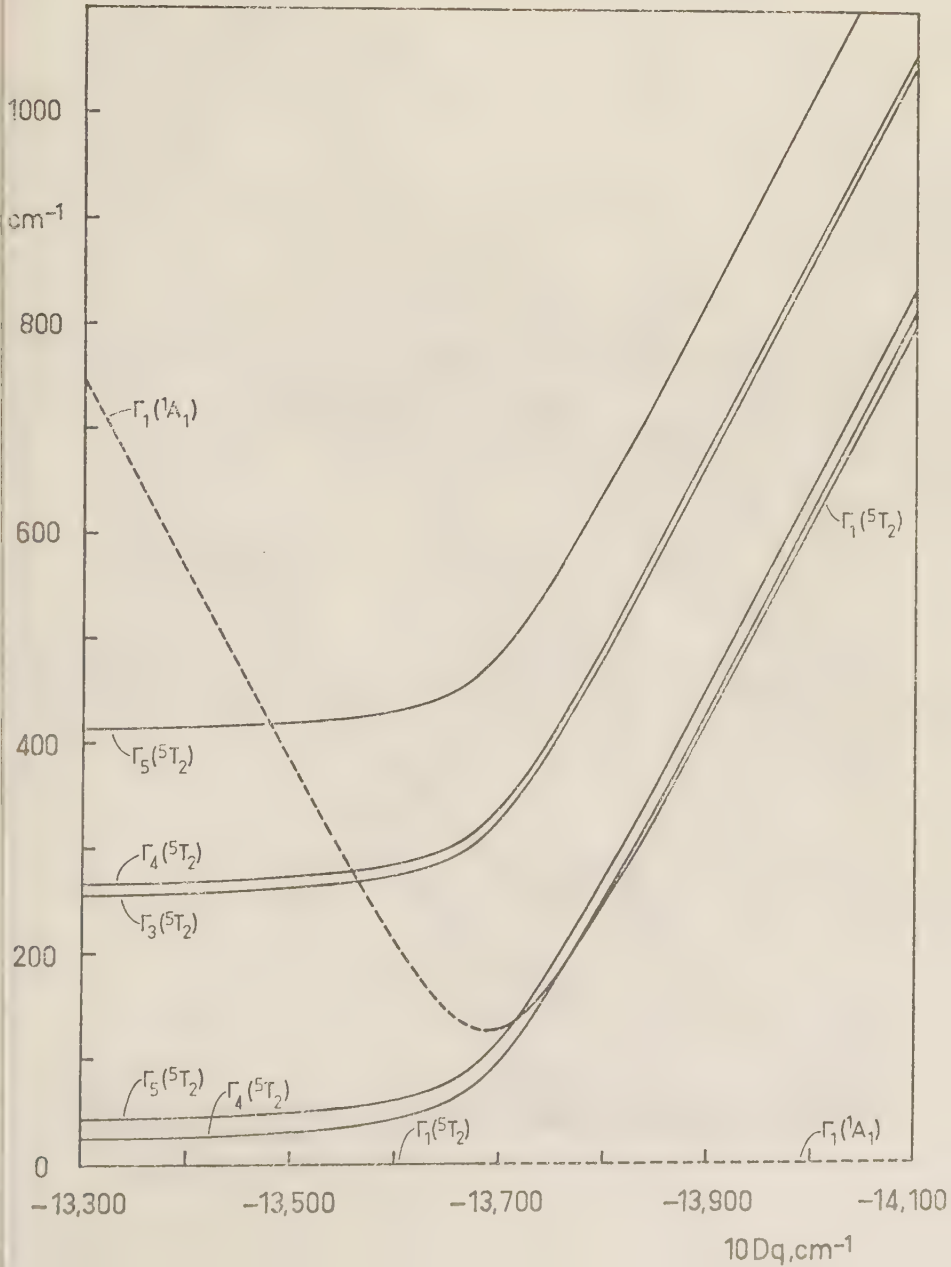


Abb. 7 : Vollständiges Energiediagramm für die Konfiguration d^6 in tetraedrischer Symmetrie in Abhängigkeit von Dq .

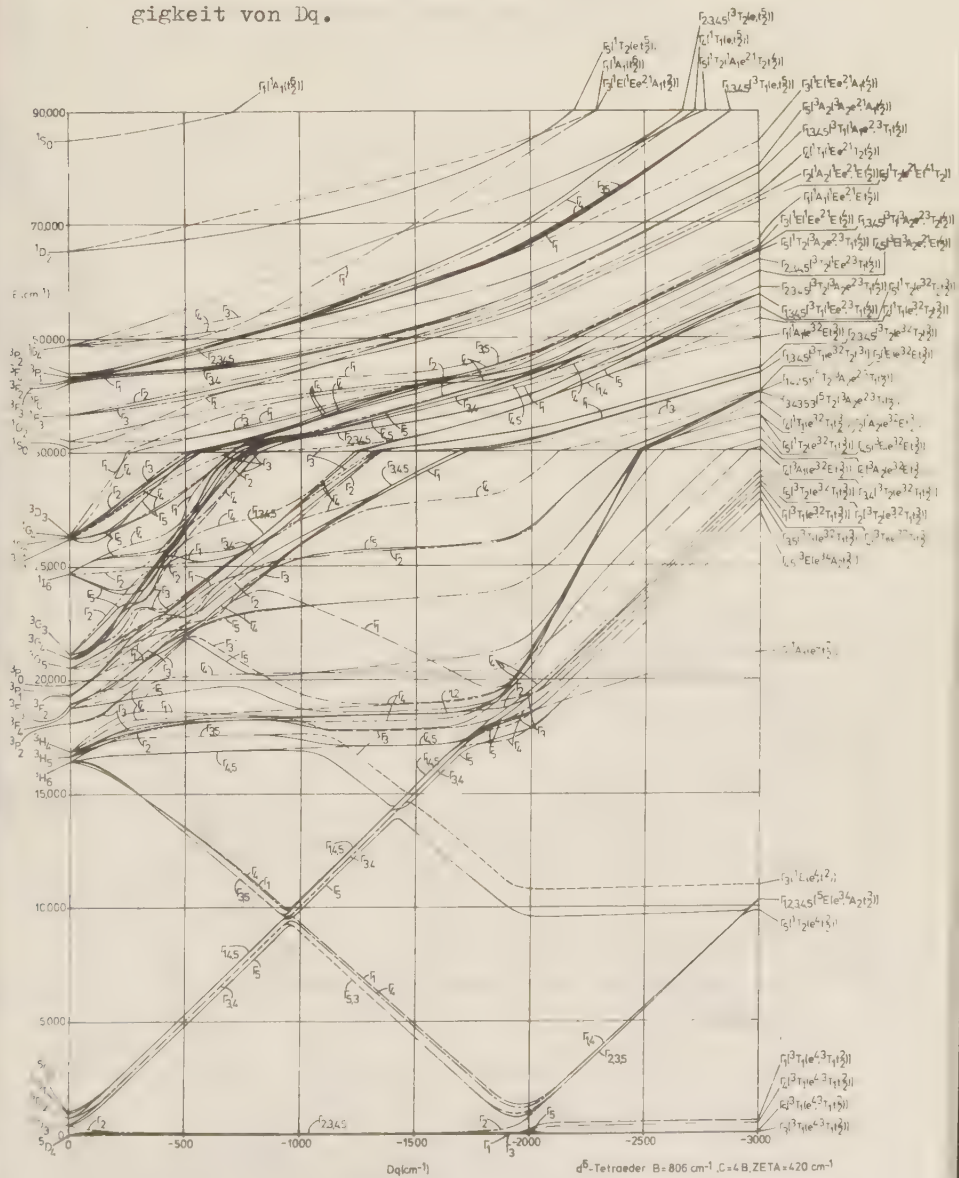


Abb.8 : Abhängigkeit der Spin-Bahn-Niveaus für die Zustände ${}^5T_2(t_2^4e^2)$ und ${}^1A_1(t_2^6)$ von Dq im oktaedrischen d^6 -Elektronensystem beim Überschneidungspunkt ($B=806\text{ cm}^{-1}$, $C=4B$, $\zeta=420\text{ cm}^{-1}$).

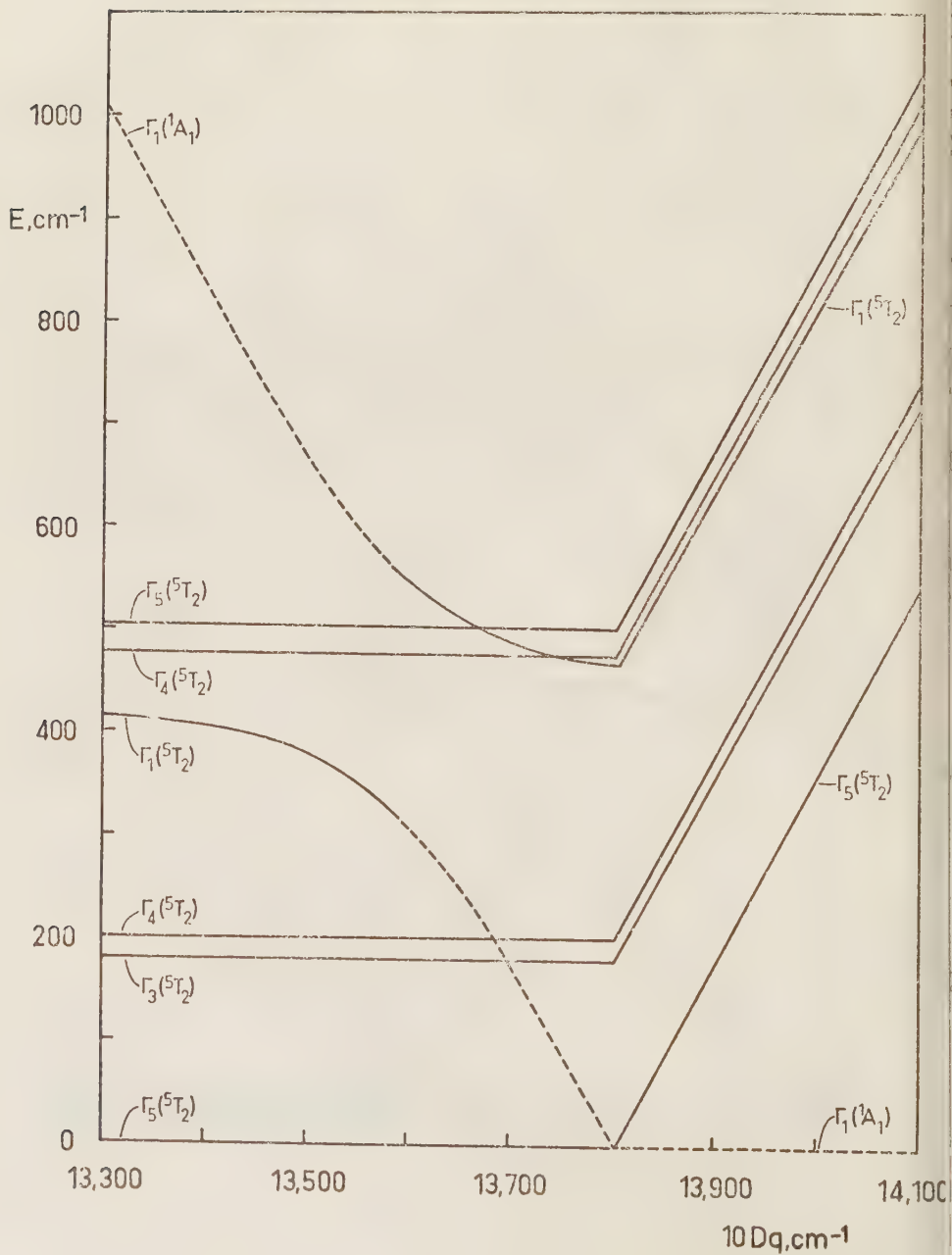
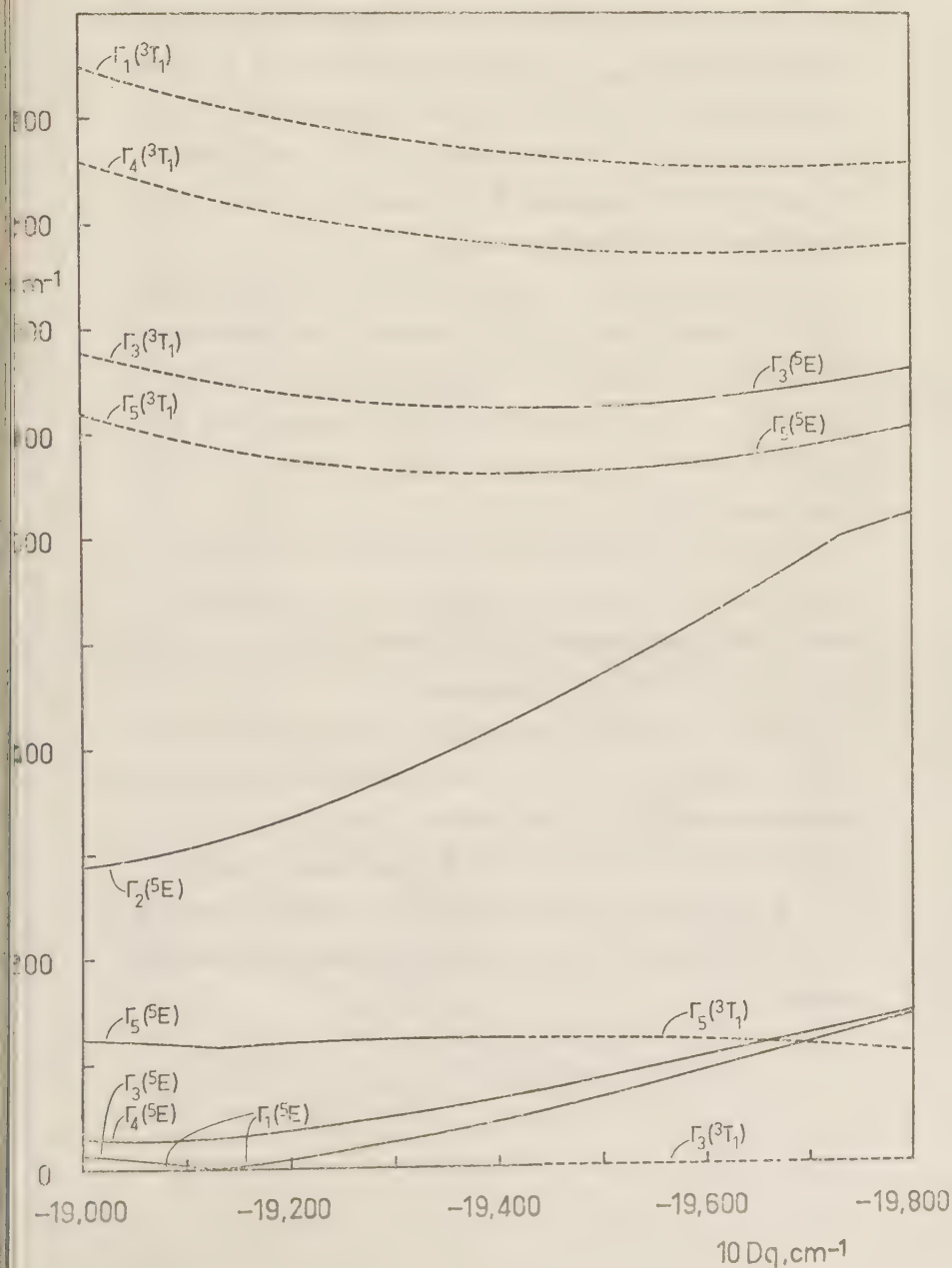


Abb.9 : Abhängigkeit der Spin-Bahn-Niveaus für die Zustände $^5E(e^3t_2^3)$ und $^3T_1(e^4t_2^2)$ von Dq im tetraedrischen d^6 -Elektronensystem beim Überschneidungspunkt ($B=806\text{ cm}^{-1}$, $C=4B$, $\mathcal{V}=420\text{ cm}^{-1}$).



Das magnetische Moment weist im allgemeinen außer der Abhängigkeit von den Ligandenfeldparametern B , C , Dq , ζ und k eine ausgeprägte Abhängigkeit von der Temperatur T auf. In Abb.10 bzw. Abb.11 ist die Abhängigkeit des magnetischen Moments μ_{eff} für die Konfiguration d^4 in einem oktaedrischen bzw. tetraedrischen Ligandenfeld von Dq und T dargestellt. Für die Parameter B , C und ζ wurden den Abb.2-5 entsprechende Werte angenommen, wobei zur Vereinfachung $k=1$ gesetzt wurde.

Abb.12 bzw. Abb.13 zeigt die Abhängigkeit des magnetischen Moments von Dq und T innerhalb der Konfiguration d^6 im oktaedrischen bzw. tetraedrischen Ligandenfeld. Die Parameter B , C und ζ wurden in Übereinstimmung mit den Energiediagrammen von Abb.6-9 gewählt, wobei ebenso $k=1$ angenommen wurde.

In Abb.14 ist schließlich der Einfluß einer Variation der Parameter B (bei $C=4B$) und k auf das magnetische Moment der Konfiguration d^6 im Ligandenfeld oktaedrischer Symmetrie ($Dq=1385 \text{ cm}^{-1}$) dargestellt.

In Tab.1 bzw. Tab.2 ist das Elektronenspektrum der freien Ionen Mn^{3+} bzw. Fe^{2+} den berechneten Termenergien gegenübergestellt. In Tab.3a und 3b bzw. Tab.4a und 4b sind experimentelle Daten der Komplexionen $K_3[\text{Mn}(\text{CN})_6]$ bzw. $K_3[\text{CoF}_6]$ den aus der Theorie des oktaedrischen Ligandenfeldes folgenden numerischen Ergebnissen gegenübergestellt.

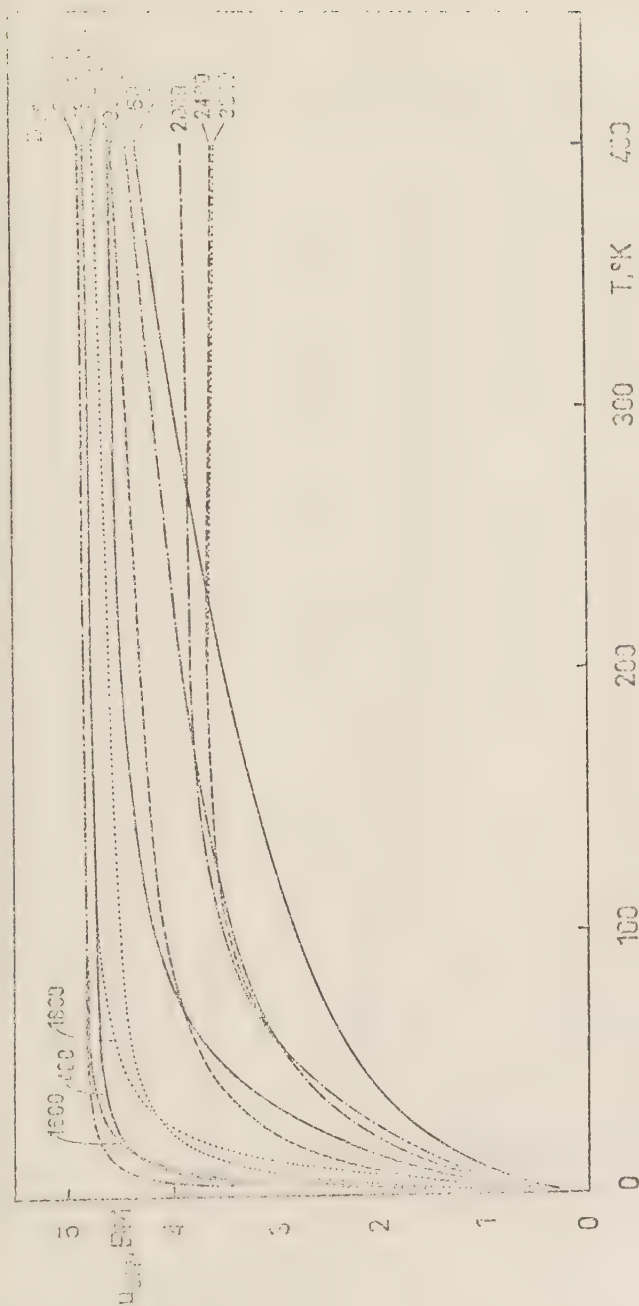


Abb.10 : Abhängigkeit des magnetischen Moments von der Temperatur T und von Δ im oktaedrischen d^4 -Elektronensystem ($B=800\text{ cm}^{-1}$, $C=4B$, $\zeta=290\text{ cm}^{-1}$, $k=1$).

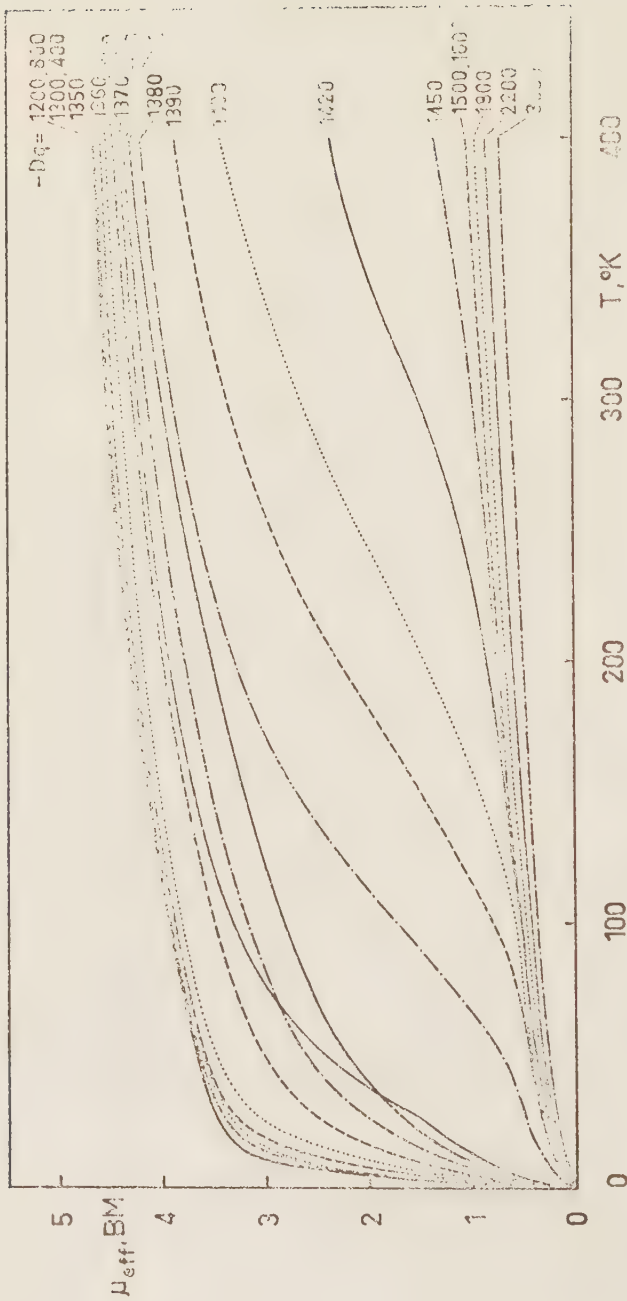


Abb.11 : Abhängigkeit des magnetischen Moments von der Temperatur T und von Dq im tetraedrischen d^4 -Elektronensystem ($B=800 \text{ cm}^{-1}$, $C=4B$, $S=290 \text{ cm}^{-1}$, $k=1$).

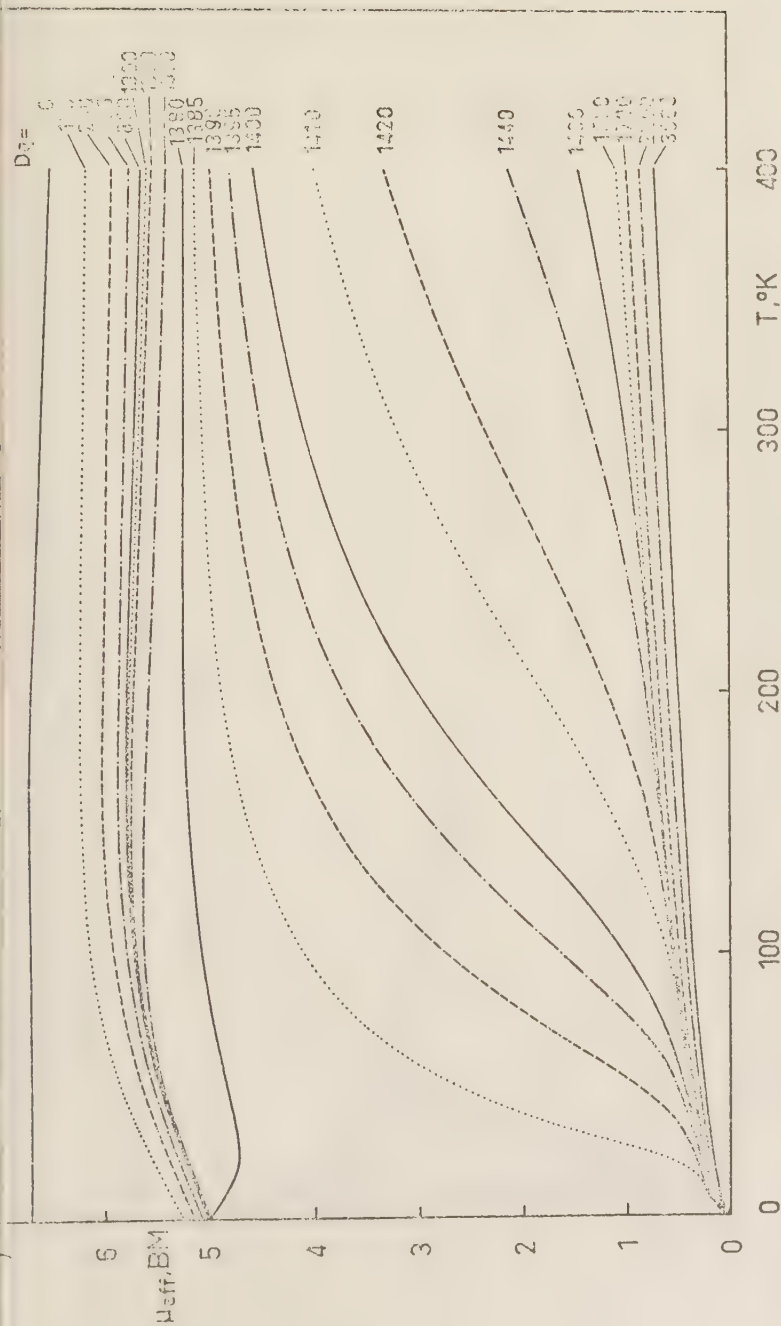


Abb.12 : Abhängigkeit des magnetischen Moments von der Temperatur T und von Dq im oktaedrischen d^6 -Elektronensystem ($B=806 \text{ cm}^{-1}$, $C=4B$, $\lambda=420 \text{ cm}^{-1}$, $k=1$).

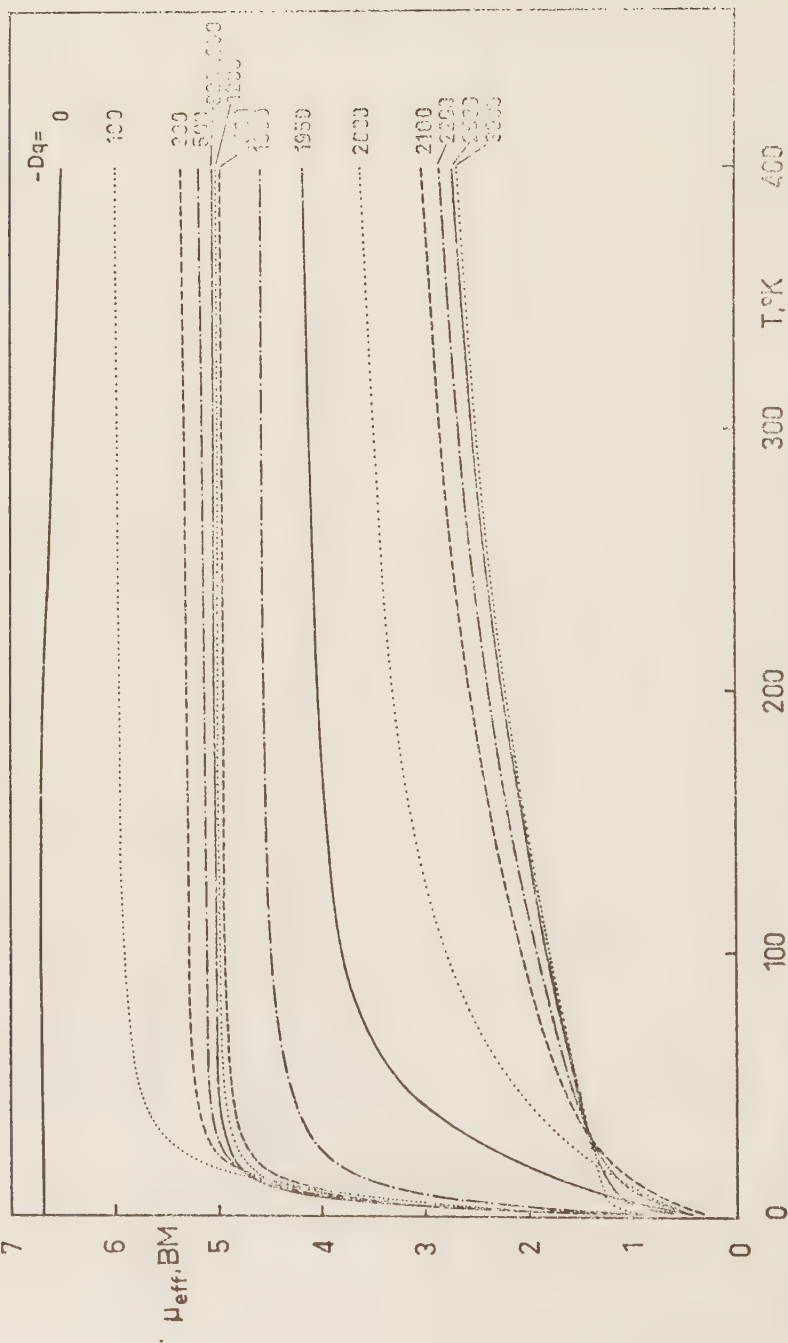


Abb.13 : Abhängigkeit des magnetischen Moments von der Temperatur T und von Dq im tetraedrischen d^6 -Elektronensystem ($B=806 \text{ cm}^{-1}$, $C=4B$, $\gamma=420 \text{ cm}^{-1}$, $k=1$).

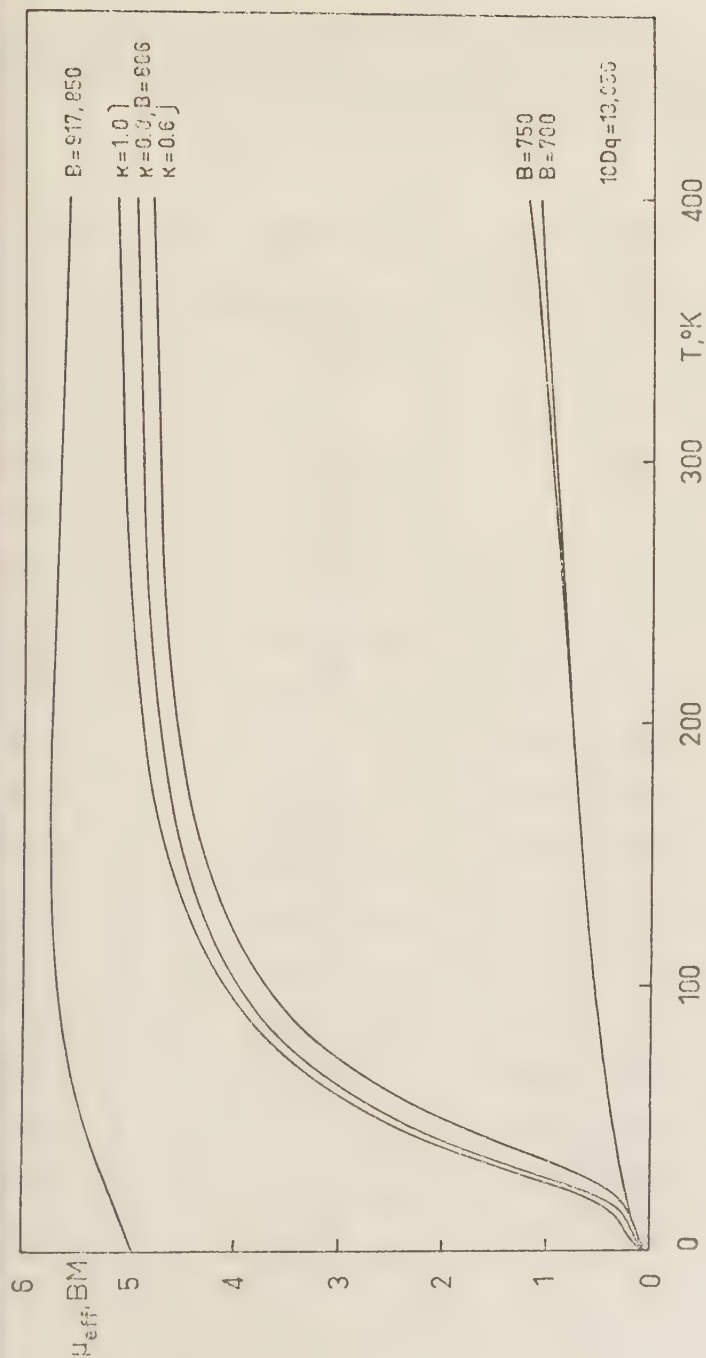


Abb.14 : Einfluß der Variation von B und k auf den Verlauf von $\mu_{\text{eff}}(T)$ für ein oktaedrisches d^6 -Elektronensystem ($Dq = 1385 \text{ cm}^{-1}$, $O = 4P$, $\gamma = 420 \text{ cm}^{-1}$).

Tab. 1: Die experimentellen Termenergien E_{exp} des freien Ions Mn^{3+} und die berechneten Energien E_{ber} ($R=1082 \text{ cm}^{-1}$, $C=3916 \text{ cm}^{-1}$, $\zeta=348 \text{ cm}^{-1}$).

Term	$E_{\text{exp}}^{(56)}$ in cm^{-1}	E_{ber} in cm^{-1}	Term	E_{exp} in cm^{-1}	E_{ber} in cm^{-1}
5D_0	0	0	3D_3		33460
5D_1	92	94	3D_2		33535
5D_2	280	277	3D_1		33624
5D_3	547	543	1I_6		30560
5D_4	880	882	1G_4		32182
3H_4	21273	20281	1S_0		37465
3H_5	21469	20480	1D_2		40287
3H_6	21676	20701	1F_3		46758
3P_0	20646	21723	3F_2		55314
3P_1	21274	22287	3F_3		55319
3P_2	22321	23295	3F_4		55242
3F_2	22786	23368	3P_2		55688
3F_3	22859	23434	3P_1		56364
3F_4	22957	23540	3P_0		56706
3G_3	25434	25757	1G_4		62387
3G_4	25666	25995	1D_2		84528
3G_5	25875	26195	1S_0		109109

Tab. 2: Die experimentellen Termenergien E_{exp} des freien Ions Fe^{2+} und die berechneten Energien E_{ber} ($B=916 \text{ cm}^{-1}$, $C=3867 \text{ cm}^{-1}$, $S=416 \text{ cm}^{-1}$).

Term	E_{exp}^{56} in cm^{-1}	E_{ber} in cm^{-1}	Term	E_{exp}^{56} in cm^{-1}	E_{ber} in cm^{-1}
$5D_4$	0	0	$1I_6$	30726	29170
$5D_3$	436	429	$3D_2$	30716	30509
$5D_2$	739	733	$3D_1$	30726	30480
$5D_1$	932	929	$3D_3$	30858	30622
$5D_0$	1027	1025	$1G_4$	30880	31110
$3H_6$	20051	19343	$1S_0$	34817	35968
$3H_5$	20301	19562	$1D_2$	35504	37766
$3H_4$	20482	19731	$1F_3$	42897	42853
$3P_2$	19405	21466	$3P_0$	49148	49848
$3P_1$	20688	22724	$3P_1$	49577	50246
$3P_0$	21209	23252	$3P_2$	50412	51070
$3F_4$	21462	22155	$3F_2$	50185	50289
$3F_3$	21700	22386	$3F_3$	50295	50360
$3F_2$	21857	22572	$3F_4$	50276	50307
$3G_5$	24559	23965	$1G_4$	57222	57227
$3G_4$	24941	24390	$1D_2$		76154
$3G_3$	25142	24561	$1S_0$		99155

Tab.3a : Die Termenergien von $K_3[Mn(CN)_6]$ und die aus der Theorie des oktaedrischen Ligandenfeldes⁺⁾ berechneten Zustandsenergien.

E_{exp} in kK	$E_{exp}^{60)}$ in kK	$E_{berechnet\&)}$ in kK
9.22 ⁵⁸⁾	9.19	9.14 $\Gamma_1(^3T_1(t_2^4)) \rightarrow \Gamma_5(^1T_2(t_2^4))$
9.47	9.53	
9.55	9.55	
9.60	9.59	9.65 $\rightarrow \Gamma_3(^1E(t_2^4))$
		9.32-9.33 $\rightarrow \Gamma_j(^5E(t_2^3e)), (j=1,2,3,4,5)$
	18.25	
	18.34	
	18.64	
	18.72	
	18.82	
	19.18	
21.0 ⁵⁹⁾	20.43	20.15 $\rightarrow \Gamma_1(^1A_1(t_2^4))$
		25.22-25.23 $\rightarrow \Gamma_j(^3E(t_2^3e)), (j=4,5)$
		25.91-26.17 $\rightarrow \Gamma_j(^3T_1(t_2^3e)), (j=1,3,4,5)$
		26.67-26.91 $\rightarrow \Gamma_j(^3T_2(t_2^3e)), (j=2,3,4,5)$
		27.08 $\rightarrow \Gamma_4(^3A_1(t_2^3e))$
		28.20 $\rightarrow \Gamma_5(^3A_2(t_2^3e))$

+) Zur Struktur vergleiche 61).

&) $B=480 \text{ cm}^{-1}$, $C=7B$, $Dq=2800 \text{ cm}^{-1}$, $\mathcal{Y}=270 \text{ cm}^{-1}$, $k=1$

Tab.3b : Die experimentellen magnetischen Daten von $K_3[Mn(CN)_6]$ und die berechneten Werte.

T_{OK}	$\mu_{eff}^{exp 62)}$ in BM	$\mu_{eff}^{ber+)}$ in BM
293	3.48	3.60
276	3.54	3.61
198	3.63	3.64
154	3.56	3.63
114	3.54	3.56
92	3.44	3.45
44	2.84	2.74
4.2	1.02	0.86

+) $B=480 \text{ cm}^{-1}$, $C=7B$, $Dq=2800 \text{ cm}^{-1}$, $\mathcal{S}=270 \text{ cm}^{-1}$, $k=1$

Tab.4a : Die Termenergien von $K_3[CoF_6]$ und die aus der Theorie des oktaedrischen Ligandenfeldes²⁾ berechneten Zustandsenergien.

$E_{exp}^{63)}$ in kK	$E_{berechnet}^{§)}$ in kK	$E_{berechnet}^{+)}$ in kK
6.0	6.46 ${}^5T_2(t_2^4e^2) \rightarrow {}^3T_1(t_2^5e)$	6.96-7.75 $\Gamma_5 \rightarrow \Gamma_j (j=1,3,4,5)$
	10.52 $\rightarrow {}^3T_2(t_2^5e)$	10.97-11.48 $\rightarrow \Gamma_j (j=2,3,4,5)$
11.8		
16.4	14.10 $\rightarrow {}^5E(t_2^3e^3)$	14.08-14.10 $\rightarrow \Gamma_j (j=1,2,3,4,5)$
	18.67 $\rightarrow {}^3T_1(t_2^4e^2)$	18.93-19.14 $\rightarrow \Gamma_j (j=1,3,4,5)$
19.6	19.77 $\rightarrow {}^3T_2(t_2^4e^2)$	20.17-20.22 $\rightarrow \Gamma_j (j=2,3,4,5)$
	21.63 $\rightarrow {}^3E(t_2^4e^2)$	21.86-21.99 $\rightarrow \Gamma_j (j=4,5)$
	22.08 $\rightarrow {}^3T_1(t_2^4e^2)$	22.31-22.63 $\rightarrow \Gamma_j (j=1,3,4,5,)$
23.3		
26.3	25.26 $\rightarrow {}^3T_2(t_2^4e^2)$	25.58-25.69 $\rightarrow \Gamma_j (j=2,3,4,5)$

&) Zur Struktur vergleiche 64), 65)

§) $B=765 \text{ cm}^{-1}$, $C=4.8B$, $Dq=1410 \text{ cm}^{-1}$, $\mathcal{S}=0$ nach 63)

+) $B=765 \text{ cm}^{-1}$, $C=4.8B$, $Dq=1375 \text{ cm}^{-1}$, $\mathcal{S}=580 \text{ cm}^{-1}$, $k=0.8$

Tab.4b : Die experimentellen magnetischen Daten von $K_3[CoF_6]$ mit den auf der Grundlage eines oktaedrischen Ligandenfeldes berechneten magnetischen Eigenschaften.

T_{oK}	$\mu_{eff}^{exp 66)}$ in BM	$\mu_{eff}^{exp +)}$ in BM
299	5.56 ± 0.08	5.51
194	5.54	5.56
73	5.32	5.35

+) $B=765 \text{ cm}^{-1}$, $C=4.8B$, $Dq=1375 \text{ cm}^{-1}$, $\mathcal{S}=580 \text{ cm}^{-1}$, $k=0.8$

V.A) Diskussion der Methode

In der Einleitung wurde bereits darauf hingewiesen, daß vollständige Berechnungen einerseits innerhalb der Konfiguration d^2, d^8 von Lier und Ballhausen¹⁰⁾, andererseits innerhalb der Konfiguration d^3, d^7 von Runciman, Schroeder¹¹⁾ und von Eisenstein¹²⁾ durchgeführt wurden.

Für die Konfiguration d^4, d^6 liegen Matrixelemente der Spin-Bahn-Wechselwirkung sowohl von Schroeder nach der Methode des starken Feldes berechnet¹⁵⁾, wie von Dunn und Li innerhalb der Methode des schwachen Feldes vor¹⁷⁾. Eine von uns zunächst durchgeführte numerische Diagonalisierung dieser beiden Matrizen hat zu keiner Übereinstimmung der erhaltenen Eigenwerte geführt. Eine Nachrechnung der einzelnen Matrixelemente hat dann ergeben, daß die von Dunn und Li tabellierten Elemente zahlreiche Fehler enthalten. In diesem Stadium unserer Arbeiten wurde von Krausz¹⁹⁾ auf dieselben Abweichungen hingewiesen und gleichzeitig wurden von Dunn und Li²⁰⁾ korrigierte Matrixelemente publiziert⁺).

Berechnungen des Magnetismus innerhalb des d^6 -Systems wurden bereits von Patterson²³⁾ wie auch von Rahman²⁵⁾ durchgeführt. Diese Berechnungen haben sich auf die Untersuchungen schwerer Übergangsmetallionen beschränkt und

+) In 17) Tab. IV wurde $\langle \frac{1}{4} I_6 | H_3 | \frac{1}{2} G_4 \rangle = 20(22)^{\frac{1}{2}}/11 Dq$ gefunden. Dieses Matrixelement ist in den Korrekturen von 20) nicht enthalten.

haben nur einen Teil der Matrixelemente des magnetischen Moments berücksichtigt. Unsere Nachprüfungen haben ergeben, daß die von beiden Autoren angegebenen Matrixelemente zum Teil fehlerhaft waren⁺⁾ .

Eine Möglichkeit, wie man die Richtigkeit der Berechnungen sicherstellen kann, beruht darauf, daß man die Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen voneinander unabhängiger, jedoch äquivalenter Methoden aufzeigt. Es wurden hier deshalb alle Berechnungen nach den Methoden des starken und schwachen Feldes auf der Grundlage aller aus der Konfiguration d^4 , d^6 folgenden Zuständen durchgeführt. Zu diesem Zweck wurde einerseits in der Methode des starken Feldes ein spezielles Programm für die oktaedrische Konfiguration d^4 und andererseits in der Methode des schwachen Feldes ein allgemeines Programm für die Konfiguration d^n beliebiger Symmetrie entwickelt. Abgesehen von bestimmten Matrixelementen innerhalb der Methode des starken Feldes konnten so alle Rechenschritte in maschineller Form durchgeführt werden. Die Übereinstimmung der in dieser Weise erhaltenen numerischen Ergebnisse zeigt, daß die Genauigkeit der Zahlenwerte in der

+) In 23) wurden die folgenden Matrixelemente gefunden:

$$\text{Tab.22).: } (15|9) = \sqrt{3}B/4$$

$$\text{Tab.23).: } (8|8) = 1+A/4, (26|25) = \sqrt{3}A/4, (26|26) = 1-A/4$$

In 25) Tab.III wurden die Matrixelemente $(4|3) = ik'$ und $(5|3) = -\sqrt{3}ik'/3$ berechnet.

Größenordnung der in der Rechenmaschine gebrauchten zehn Dezimalen liegt. Da zur Berechnung der Energiematrizen innerhalb beider Methoden keine Näherungen (außer den in der Ligandenfeldtheorie enthaltenen) eingeführt wurden, sind zusätzliche Fehlermöglichkeiten nicht zu diskutieren.

Die Bestimmung des magnetischen Moments erfolgt im allgemeinen auf der Grundlage der quantenmechanischen Störungstheorie II.Ordnung. Diese zusätzlich eingeführte Näherung erweist sich jedoch durch die Übereinstimmung der nach voneinander unabhängigen Methoden berechneten magnetischen Momente als ohne Einfluß. Dies gilt jedoch nur für die hier durchgeführten Berechnungen innerhalb des oktaedrischen oder tetraedrischen Systems. Für andere Symmetrien können nichtverschwindende Matrixelemente des Operators des magnetischen Moments über Zustände auftreten, für deren Energiedifferenz ΔE im ungestörten Zustand $\Delta E \approx \beta H$ gilt. Unter dieser Bedingung ist die in Abschn.II.3). eingeführte Näherung für die Energie des gestörten Systems nicht mehr zulässig. Ebenso wurde in der "Van Vleck-Formel" der magnetischen Suszeptibilität vorausgesetzt, daß χ_{mol} von der magnetischen Feldstärke unabhängig sein soll. Diese Bedingung kann hier durch $\beta H \ll kT$ ausgedrückt werden, was für niedrige Temperaturen oder große Feldstärken im allgemeinen nicht mehr erfüllt ist.

V.B) Diskussion der numerischen Ergebnisse

Der Vergleich der Abb.2-9 mit den entsprechenden Tanabe-Sugano-Diagrammen zeigt den Effekt der Spin-Bahn-Kopplung auf die Grundzustände und angeregten Terme der betrachteten Konfigurationen. Ähnlich wie bei den früheren Untersuchungen an den Konfigurationen d^2, d^6 und d^3, d^7 sind die resultierenden Term-aufspaltungen und Termverschiebungen vergleichsweise klein.

In den Energiediagrammen der Abb.2-9 ändern sich die Anteile der Konfigurationen und Spinmultiplizitäten an einem Term laufend mit Dq . Die Bezeichnung der Terme erfolgte nach dem größten Anteil der Basisfunktionen, der durch den am Rand der Diagramme erreichten Dq -Wert bestimmt ist. Zusätzlich wurden die Transformationseigenschaften der Spin-Bahn-Niveaus durch die Darstellungssymbole Γ_i bzw. durch charakteristische Strichelung der Kurven kenntlich gemacht.

Hinsichtlich der Fehler beim Ablesen von Energiewerten aus den Diagrammen der Abb.2,3,6 und 7 im Format DIN A4 ist folgendes zu beachten: Für Termenergien von 0-30 kK bzw. 30-90 kK wurden Abweichungen um $\pm 100 \text{ cm}^{-1}$ bzw. $\pm 250 \text{ cm}^{-1}$ in den Energiewerten erhalten. Diese Fehler entsprechen einer Variation der Ligandenfeldparameter um $B \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ (bei $C=4B$) oder um $\Delta \approx \pm 80 \text{ cm}^{-1}$. Als maximaler Ablesefehler in den Diagrammen von Abb.4,5,8 und 9 ergab sich $\pm 3 \text{ cm}^{-1}$.

Die Darstellung der Abhängigkeit von μ_{eff} von der Temperatur T und von Dq in den Abb.10-13 muß nicht weiter erläutert werden. Diese Diagramme sind für feste Werte der Parameter B , C , ζ und k gezeichnet. Der Einfluß einer Variation von B und k auf $\mu_{\text{eff}}(T)$ wurde in Abb.14 demonstriert. So bedingt eine Änderung des Parameters B vom Wert des freien Fe^{2+} -Ions $B=916 \text{ cm}^{-1}$ auf $B=700 \text{ cm}^{-1}$ einen vollständigen Wechsel in der Charakterisierung der $\mu_{\text{eff}}(T)$ -Kurven. Dieses Verhalten ist dadurch verursacht, daß die magnetischen Eigenschaften zum größten Teil vom Grundzustand bestimmt sind. Die Kurven $\mu_{\text{eff}}(T)$ sind daher insbesondere von den Parametern B , C , ζ und Dq abhängig, insofern als eine Variation dieser Parameter die relative Lage der tieferen Spin-Bahn-Niveaus verändert. Der Effekt einer Erniedrigung von $k=1$ auf $k=0.6$ verursacht bei 400°K ($B=806 \text{ cm}^{-1}$, $C=4B$, $Dq=1385 \text{ cm}^{-1}$) eine Verringerung des magnetischen Moments von $\mu_{\text{eff}} = 5.137 \text{ BM}$ auf $\mu_{\text{eff}} = 4.800 \text{ BM}$. Der Einfluß einer Änderung des Spin-Bahn-Parameters ζ ist in bestimmten Grenzen von geringer Wirkung. Es folgt hieraus, daß jeder Vergleich von experimentellen und berechneten magnetischen Momenten mit $\mu_{\text{eff}}(T)$ -Kurven erfolgen muß, die mit bestimmten für die betreffende Verbindung geeigneten Parametern B , C , Dq und ζ berechnet wurden.

Gründe für die Wahl der in den Diagrammen verwendeten Parameter sowie der Einfluß der Variation dieser Parameter auf die relativen Termenergien werden im nächsten

Abschnitt diskutiert. Eine detaillierte Diskussion der erhaltenen numerischen Ergebnisse und der Diagramme schließt sich in Abschn.2 und 3 an. Dabei behandeln wir getrennt für die Konfigurationen d^4 und d^6 das freie Ion, das Ion im oktaedrischen sowie im tetraedrischen Ligandenfeld. Im abschließenden Abschn.4 diskutieren wir die Ergebnisse eines ersten Vergleichs mit dem Experiment.

1) Die Parameter.

Sämtliche verwendeten Parameter B , C , Dq , ζ und k wurden als empirische Größen behandelt. Berechnungen von B und C auf der Basis von Slaterorbitalen u.a.⁴⁹⁾⁵⁰⁾ lassen nur eine Abschätzung innerhalb der freien Ionen zu und sind bekanntlich nicht auf Komplexionen übertragbar. Die Parameter B und C wurden deshalb aus der Aufspaltung der Zustände des freien Ions bestimmt und dem nephelauxetischen Effekt⁵⁷⁾ entsprechend erniedrigt. Für B wurden ebenso wie für ζ Werte gewählt wie sie Hexaquoinen entsprechen ($\zeta=4^+$).

Die Abhängigkeit der relativen Termenergien von B und ζ ist jedoch groß. So ergab eine Variation von B um $\pm 20 \text{ cm}^{-1}$ ($Dq=1000 \text{ cm}^{-1}$, $B=800 \text{ cm}^{-1}$, $\zeta=4$) für die Termenergien $< 30 \text{ kK}$ eine Änderung um maximal $\pm 645 \text{ cm}^{-1}$. Entsprechend ergab sich für $\zeta=\pm 0.2$ eine Variation der relativen Zustandsenergien $< 30 \text{ kK}$ um maximal $\pm 1040 \text{ cm}^{-1}$.

+) Bei Verwendung von Slaterorbitalen ergibt sich $\zeta=3.97$.

Die Erfahrung zeigt, daß im allgemeinen die Werte von ζ in Komplexionen niedriger sind als für freie Ionen. Da hier jedoch insbesondere die Wirkung der Spin-Bahn-Kopplung untersucht werden sollte, wurden in den Rechnungen und in den Diagrammen die Werte der freien Ionen angenommen.

2) Konfiguration d^4 .

a) Freies Ion.

Der Grundzustand des freien Ions, 5D , spaltet unter dem Einfluß der Spin-Bahn-Kopplung in fünf Terme 5D_J mit $J=0,1\dots 4$ auf, wobei 5D_0 ^{+) den tiefsten Zustand bildet (vgl. Abb. 2). Die Wechselwirkung der Spaltterme des 5D -Grundzustands mit höheren Triplettermen ist sehr gering. So liegt der 5D_4 -Term bei Verwendung von $\zeta=290 \text{ cm}^{-1}$ innerhalb der vollständigen Behandlung bei 735 cm^{-1} , während die Berechnung auf der Basis der "Lande-Intervall-Regel" ⁷⁾ 725 cm^{-1} ergibt.}

Das magnetische Moment des 5D -Terms läßt sich aus

$$\mu^2 = \left[12/x + 3(4.5 - 0.5/x) \exp(-x) + 5(13.5 - 0.5/x) \exp(-3x) + 7(27 - 0.5/x) \exp(-6x) + 9(45 - 0.5/x) \exp(-10x) \right] / \quad (107)$$

$$\left[1. + 3 \exp(-x) + 5 \exp(-3x) + 7 \exp(-6x) + 9 \exp(-10x) \right]$$

berechnen, mit $x = \lambda/kT$ und $\lambda = \pm \zeta/4$.

+) Die Terme sind durch $^{2S+1}L_J$ charakterisiert.

Aus (107) erhält man mit $\zeta=290 \text{ cm}^{-1}$ für $T=10, 50, 100, 200$ bzw. 400°K innerhalb des ^5D -Terms $\mu=1.073, 2.324, 2.878, 3.541$ bzw. 4.314 BM , während die vollständige Berechnung (mit $B=800 \text{ cm}^{-1}$, $C=4B$) $\mu=1.031, 2.262, 2.828, 3.505$ bzw. 4.298 BM ergibt.

Der Vergleich der experimentellen Energiewerte des freien Mn^{3+} -Ions mit den innerhalb dieses Atommodells berechneten Werten (vgl. Tab.1) zeigt für einige Tripletterme starke Abweichungen. Diese lassen sich durch Einführung anderer magnetischer Effekte⁵²⁾⁵³⁾ nur teilweise beseitigen. Jedoch kann man im allgemeinen aus der für das Atommodell gefundenen Übereinstimmung mit dem Experiment keine Aussage darüber machen, in welcher Weise die Theorie der komplexen Ionen die experimentellen Werte wiedergeben kann.

b) Oktaedrisches Ligandenfeld.

Unter dem Einfluß eines oktaedrischen Ligandenfeldes entstehen aus dem Grundterm ^5D des freien Ions zwei Zustände, $^5\text{E}(\text{t}_2^3\text{e})$ und $^5\text{T}_2(\text{t}_2^2\text{e}^2)$. Der energetisch tiefere $^5\text{E}(\text{t}_2^3\text{e})$ -Term spaltet durch die Spin-Bahn-Kopplung mit höheren Termen in die Zustände $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3, \Gamma_4$ und Γ_5 auf, wovon $\Gamma_1(^5\text{E}(\text{t}_2^3\text{e}))$ für $Dq < 1921 \text{ cm}^{-1}$ den Grundzustand des Systems bildet (vgl. Abb.2). Die Aufspaltung innerhalb des ^5E -Terms für $Dq=100-1600 \text{ cm}^{-1}$ und $\zeta=290 \text{ cm}^{-1}$ ist maximal 140 cm^{-1} , während hierbei der Anteil anderer Terme am Grundzustand $< 1.2\%$ ist.

Die Energie des $^5\text{T}_2$ -Terms wächst mit Dq stark an,

wobei für $D_q > 900 \text{ cm}^{-1}$ ausgeprägte Spin-Bahn-Wechselwirkungen mit Termen anderer Spinmultiplizität auftreten. Mit größeren D_q -Werten nähert sich der ${}^3T_1(t_2^4)$ -Term dem Grundzustand. So ist der Grundterm Γ_1 bei $D_q=1920 \text{ cm}^{-1}$ durch 49.9% bzw. 48.6% der Terme ${}^5E(t_2^3e)$ bzw. ${}^3T_1(t_2^4)$ charakterisiert⁺). Mit zunehmenden D_q -Werten steigt der Anteil des 3T_1 -Terms am Grundzustand weiter an. So ist bei $D_q=1930 \text{ cm}^{-1}$ der tiefste Term, Γ_1 , durch 54.3% ${}^3T_1(t_2^4)$ und 44.1% ${}^5E(t_2^3e)$ bestimmt. Für $D_q=1900-1980 \text{ cm}^{-1}$ (vgl. Abb. 4) tritt neben den Wechsel des Grundzustands Γ_1 von überwiegend ${}^5E(t_2^3e)$ -Charakter zum überwiegend ${}^3T_1(t_2^4)$ -Charakter ebenso der entsprechende Wechsel in den Γ_4^- , Γ_3^- und Γ_5^- -Zuständen. Der oben beschriebene Übergang innerhalb des Γ_1 -Zustands erfolgt hierbei für $D_q \approx 1921 \text{ cm}^{-1}$. Der Übergang im Γ_4^- , Γ_3^- bzw. Γ_5^- -Zustand erfolgt hingegen für $D_q \approx 1936 \text{ cm}^{-1}$, $\approx 1961 \text{ cm}^{-1}$ bzw. $\approx 1960 \text{ cm}^{-1}$. Der Wechsel des Grundzustands von 5E nach ${}^3T_1(t_2^4)$, der ohne Spin-Bahn-Kopplung bei einem bestimmten Wert ($\approx 1948 \text{ cm}^{-1}$) von D_q liegt, ist somit zwischen $D_q=1921-1961 \text{ cm}^{-1}$ zu suchen.

Mit zunehmenden D_q -Werten steigt die Energie des 5E -Terms rasch an. Die Wechselwirkung des Γ_1 -Grundzustands mit anderen Termen nimmt hierbei für $D_q=2100-3000 \text{ cm}^{-1}$ von 7.2% auf 1.2% ab. So ist der Anteil anderer Terme (von ${}^3T_1(t_2^4)$ abgesehen) am Grundzustand bei 2500 cm^{-1}

+) Im folgenden sind die Anteile der Terme, die die Prozentzahlen auf 100% ergänzen, nicht angegeben.

durch 2.5% bestimmt.

Das oben beschriebene Verhalten der Spin-Bahn-Niveaus von 5E und $^3T_1(t_2^4)$ in der Nähe des Überschneidungspunktes ist typisch für Zustände gleicher irreduzibler Darstellung Γ_1 . Der Energieabstand der reziproken Niveaus kann dabei nicht verschwinden und durchläuft bei einem bestimmten Dq -Wert ein Minimum. Hierbei erreicht die Mischung der beiden Zustände ein Maximum. In den Energiediagrammen von Abb. 2, 3, 6 und 7 erwies sich deshalb die Charakterisierung der Terme auf der Grundlage einer einzelnen Basisfunktion als nicht sinnvoll, da die Anteile der verschiedenen Basisfunktionen mit Dq stark variieren.

Das magnetische Moment μ_{eff} ändert sich für mittlere Ligandenfeldstärken ($Dq=400-1600 \text{ cm}^{-1}$) über einen weiten Temperaturbereich ($80-400^\circ\text{K}$) nur wenig (vgl. Abb. 10). Der Grundzustand $^5E(t_2^3e)$ steht hierbei nur in geringer Wechselwirkung mit anderen Termen. So berechnet sich für $Dq=1200 \text{ cm}^{-1}$ und $T=50, 100, 200, 400^\circ\text{K}$ $\mu_{\text{eff}}=4.810, 4.833, 4.847, 4.864 \text{ BM}$, während für den 5E -Term allein bei allen Temperaturen $\mu_{\text{eff}}=4.899 \text{ BM}$ erhalten wurde. Bei tiefen Temperaturen setzt ein steiler Abfall von $\mu_{\text{eff}}(T)$ ein, da der Grundzustand $\Gamma_1(^5E(t_2^3e))$, mit verschwindendem magnetischen Moment bevorzugt besetzt wird. Mit zunehmender Ligandenfeldstärke wächst der Anteil des $^3T_1(t_2^4)$ -Terms am Grundzustand ($\approx 10\%$ bei $Dq=1800 \text{ cm}^{-1}$), wodurch sich das magnetische Moment weiter verringert.

Jedoch bleibt der charakteristische steile Abfall von μ_{eff} für tiefe Temperaturen für alle Dq -Werte erhalten, da sich der Grundzustand jeweils wie Γ_1 transformiert. Während die Änderung der Anteile der 5E - und ${}^3T_1(t_2^4)$ -Terme an den unteren, für das magnetische Verhalten maßgebenden Zuständen für $Dq=1900-2000 \text{ cm}^{-1}$ sehr ausgeprägt ist, nimmt hierbei μ_{eff} nur wenig um 0.69 BM ($T=300^\circ\text{K}$) ab. Mit wachsenden Dq -Werten verringert sich die Beteiligung der anderen Terme am Grundzustand, wodurch $\mu_{\text{eff}}(T)$ allein von den magnetischen Eigenschaften des ${}^3T_1(t_2^4)$ -Terms bestimmt ist. Für einen 3T_1 -Term ergibt sich das magnetische Moment aus der Beziehung

$$\mu^2 = \frac{[36x + (1.5 - 13.5x)\exp(-1/x) + (7.5 - 22.5x)\exp(-3/x)]}{[1 + 3\exp(-1/x) + 5\exp(-3/x)]} \quad (108)$$

mit $x=kT/\lambda$ und $\lambda=\pm\zeta/2$. Aus (108) erhält man mit $\zeta=290 \text{ cm}^{-1}$ für $T=50, 100, 200, 400^\circ\text{K}$ $\mu_{\text{eff}}=2.867, 3.469, 3.623, 3.508 \text{ BM}$, während die vollständige Betrachtung bei $Dq=2400 \text{ cm}^{-1}$ ($97.1\% {}^3T_1(t_2^4)$) $\mu_{\text{eff}}=2.798, 3.468, 3.671, 3.582 \text{ BM}$ ergibt.

Zur Berechnung der Eigenschaften des oktaedrischen d^4 -Systems ist zu beachten, daß für $Dq=300-3000 \text{ cm}^{-1}$ neben den ${}^5E(t_2^4)$ - und ${}^3T_1(t_2^4)$ -Zuständen der Anteil anderer Terme am Grundzustand immer $<2.5\%$ ist.

c) Tetraedrisches Ligandenfeld.

Unter dem Einfluß eines tetraedrischen Ligandenfeldes wird der Grundzustand für $Dq = -1368 \text{ cm}^{-1}$ vom $\Gamma_1(^5T_2(e^2t_2^2))$ -Term gebildet (vgl. Abb. 3). Die Aufspaltung des Grundterms durch Spin-Bahn-Kopplung beträgt für $Dq > -1300 \text{ cm}^{-1}$ maximal 410 cm^{-1} . Die Mischung mit Termen höherer Energie ist dabei $< 1\%$.

Mit steigenden Dq -Werten ($Dq < -1300 \text{ cm}^{-1}$) nimmt die Wechselwirkung zwischen den Zuständen $\Gamma_1(^5T_2(e^2t_2^2))$ und $\Gamma_1(^1A_1(e^4))$ zu. Für $Dq = -1368.9 \text{ cm}^{-1}$ tritt ein Wechsel in der Charakterisierung des Grundterms ein (vgl. Abb. 5). So sind die Anteile der beiden Terme am Grundzustand Γ_1 für $Dq = -1368 \text{ cm}^{-1}$ bzw. -1370 cm^{-1} durch $54.5\% ^5T_2$, $41.3\% ^1A_1(e^4)$ bzw. $55.3\% ^1A_1(e^4)$, $39.8\% ^5T_2$ verteilt. Die Zusammensetzung des energetisch nächsten bei 127.5 cm^{-1} bzw. 128.9 cm^{-1} liegenden Γ_1 -Zustands ist entsprechend durch $53.3\% ^1A_1(e^4)$, $44.5\% ^5T_2$ bzw. $39.3\% ^1A_1(e^4)$, $59.1\% ^5T_2$ charakterisiert. Für diese Werte des Parameters Dq (-1368 bis -1370 cm^{-1}) durchläuft der Abstand des Grundzustands zu höheren angeregten Zuständen ebenso ein Minimum. So liegen für $Dq = -1370 \text{ cm}^{-1}$ die Terme $^3T_1(e^3t_2)$ ($4929-5155 \text{ cm}^{-1}$), $^3T_2(e^3t_2)$ ($9057-9386 \text{ cm}^{-1}$) und $^1T_1(e^3t_2)$ (12116 cm^{-1}) dem Grundzustand am nächsten. Die Mischung in diesen Zuständen mit anderen Termen beträgt dabei für $^3T_1(e^3t_2)$ 7% , für $^3T_2(e^3t_2)$ 18% , während der $^1T_1(e^3t_2)$ -Term zu 3.7% aus anderen Zuständen besteht.

Mit weiter zunehmenden Dq -Werten ($Dq < -1370 \text{ cm}^{-1}$) steigt

die Energie des 5T_2 -Terms stark an. Hierbei nimmt die Wechselwirkung mit anderen Termen rasch ab. So verringert sich von $Dq=-1500\text{ cm}^{-1}$ bis $Dq=-2700\text{ cm}^{-1}$ der Anteil anderer Terme am Grundzustand von 4.52% auf 1.92%.

Die Abhängigkeit des magnetischen Moments μ_{eff} von Dq und der Temperatur T ist für Dq -Werte mittlerer Ligandenfeldstärke (-400 bis -1200 cm^{-1}) ähnlich wie für oktaedrisches Ligandenfeld (vgl. Abb. 11). Mit sinkender Temperatur von $400-30\text{ }^\circ\text{K}$ nimmt das magnetische Moment von 4.6 BM auf 3.5 BM ab. Der weitere Verlauf der Temperaturabhängigkeit ist durch die bevorzugte Besetzung des $\Gamma_1({}^5T_2(e^3t_2))$ -Zustands bestimmt, dessen magnetisches Moment nach (106) verschwindet. Eine weitere Verringerung des Dq -Parametere bedingt nur eine geringe Abnahme von μ_{eff} , entsprechend der geringen Wechselwirkung des Grundzustands mit höheren Termen. So ergibt die vollständige Berechnung für $Dq=-1000\text{ cm}^{-1}$ mit $\mathcal{V}=290\text{ cm}^{-1}$ bei $T=50, 100, 200, 400\text{ }^\circ\text{K}$ $\mu_{\text{eff}}= 3.658, 3.914, 4.293, 4.649\text{ BM}$, während man für den 5T_2 -Term allein $\mu_{\text{eff}}= 3.731, 3.978, 4.351, 4.688\text{ BM}$ erhält.

Mit zunehmender Annäherung des ${}^1A_1(e^4)$ -Terms an den Grundzustand verringert sich das magnetische Moment. In dem Wertebereich von Dq , in dem eine maximale Änderung der Anteile der 5T_2 - und ${}^1A_1(e^4)$ -Terme am Grundzustand zu beobachten ist, zeigt sich ebenso eine maximale Änderung von μ_{eff} mit Dq . So verringert sich für $T= 100, 200, 300\text{ }^\circ\text{K}$ das magnetische Moment beim Übergang von $Dq=-1370\text{ cm}^{-1}$ nach $Dq=-1420\text{ cm}^{-1}$ um 2.753, 2.081,

2.726 BM. Der weitere Verlauf der Dq -Abhängigkeit von μ_{eff} ist dadurch bestimmt, daß zwischen dem Grundzustand, dem Operator des magnetischen Moments H_4 und anderen Zustandsfunktionen nach (106) nur Matricelemente in der Form

$$\langle \Gamma_1(^1A_1) | H_4 | \Gamma_4(^1T_1) \rangle$$

auftreten können. So liegt bei $Dq = -1600 \text{ cm}^{-1}$ der tiefste derartige $\Gamma_4(^1T_1)$ -Zustand ($96.8\% ^1T_1(e^3t_2)$) bei 14259 cm^{-1} . Berechnungen auf der Basis dieses Terms allein ergeben für $T = 100, 200, 300 \text{ }^\circ\text{K}$ $\mu_{\text{eff}} = 0.484, 0.684, 0.839 \text{ BM}$, während die vollständige Berechnung $\mu_{\text{eff}} = 0.507, 0.717, 0.879 \text{ BM}$ ergibt. Der geringe Unterschied ist dabei in der Mischung der Zustände durch die Spin-Bahn-Kopplung zu suchen.

3) Konfiguration d^6 .

a) Freies Ion.

Der Grundzustand 5D des freien Ions spaltet durch Spin-Bahn-Kopplung in fünf Terme 5D_J mit $J=0, 1 \dots 4$ auf, wobei 5D_4 den Grundterm bildet. Wie im d^4 -Elektronensystem ist die Wechselwirkung dieses Zustands mit anderen energetisch höheren Termen sehr gering. So berechnet sich die Energie des 5D_0 -Terms für $\zeta = 420 \text{ cm}^{-1}$ allein aus dem 5D -Grundzustand zu 1050 cm^{-1} , während sich aus der vollständigen Berechnung 1032 cm^{-1} ergibt.

Das magnetische Moment des Grundterms 5D wird nach (107) berechnet. So erhält man mit $\zeta = 420 \text{ cm}^{-1}$ für $T=10$,

50, 100, 200, 400 °K allein für den Grundterm ein magnetisches Moment von $\mu_{\text{eff}} = 6.711, 6.721, 6.730, 6.701, 6.500$ BM, während die vollständige Berechnung (vgl. Abb.12, $Dq=0$) $\mu_{\text{eff}} = 6.708, 6.718, 6.728, 6.702, 6.505$ BM ergibt.

Die Gegenüberstellung der experimentellen Elektronenübergangsenergien des freien Fe^{2+} -Ions mit den aus dieser Theorie berechneten Energiewerten (vgl. Tab.2) zeigt für einige Zustände starke Abweichungen, die sich jedoch zum Teil durch Einführung anderer magnetischer Effekte⁵²⁾⁵³⁾ zum Verschwinden bringen lassen.

b) Oktaedrisches Ligandenfeld.

Der Grundterm 5D des freien Ions spaltet unter dem Einfluß des Ligandenfeldes in zwei Zustände $^5T_2(t_2^4e^2)$ und $^5E(t_2^3e^3)$ auf, wobei aus dem Grundzustand $^5T_2(t_2^4e^2)$ des oktaedrischen Systems unter dem Einfluß der Spin-Bahn-Kopplung sechs Terme, $\Gamma_1, \Gamma_3, 2\Gamma_4, 2\Gamma_5$, entstehen. Hierbei bildet für $Dq < 1380 \text{ cm}^{-1}$ ein Γ_5 -Term den Grundzustand (vgl. Abb.6).

Für $Dq = 200-1250 \text{ cm}^{-1}$ ist die maximale Aufspaltung innerhalb des 5T_2 -Terms 509 cm^{-1} , während die Wechselwirkung der 5T_2 -Spaltterme mit anderen Termen $< 1.74\%$ ist. Mit weiter anwachsendem Dq ($> 1250 \text{ cm}^{-1}$) tritt zunehmende Wechselwirkung des $\Gamma_1(^5T_2)$ - mit dem $\Gamma_1(^1A_1(t_2^6))$ -Term auf, wobei sich der energetisch tiefere dieser Γ_1 -Terme dem Grundzustand Γ_5 nähert. Am Maximum der Wechselwirkung der beiden Γ_1 -Terme aus 5T_2 und $^1A_1(t_2^6)$ ($Dq = 1358.3 \text{ cm}^{-1}$)

erreicht der Energieabstand dieser Zustände ein Minimum ($>239 \text{ cm}^{-1}$) (vgl. Abb. 8). Die Wechselwirkung der anderen Spaltterme des 5T_2 -Terms mit energetisch höheren Zuständen der gleichen irreduziblen Darstellung ist hierbei immer $< 1\%$. Bei $Dq=1360 \text{ cm}^{-1}$ liegt der tiefste Γ_1 -Term, der aus $48.9\% {}^1A_1(t_2^6)$ und $44.6\% {}^5T_2$ besteht, 308 cm^{-1} über dem Grundzustand.

Der Wechsel des tiefsten Terms vom Γ_5 -Zustand ($99.8\% {}^5T_2$) zum Γ_1 -Zustand ($86.4\% {}^1A_1$, $6.4\% {}^5T_2$) erfolgt im Gegensatz zum oben diskutierten d^4 -System bei einem definierten Wert von $Dq \approx 1380.45 \text{ cm}^{-1}$, da beide Terme verschiedenen Darstellungen angehören (vgl. Abb. 8). Für diesen Wert von Dq erreicht auch der Abstand des Grundterms zu den nächsten energetisch höheren ${}^3T_1(t_2^5e)$ - bzw. ${}^3T_2(t_2^5e)$ -Termen bei $4955\text{--}5652 \text{ cm}^{-1}$ bzw. $9190\text{--}9669 \text{ cm}^{-1}$ ein Minimum.

Für Dq -Werte $>1380.45 \text{ cm}^{-1}$ nimmt die Energie des 5T_2 -Terms ebenso wie die der beiden Tripletterme zu. Bei $Dq=1390 \text{ cm}^{-1}$ ist der Grundterm Γ_1 durch $89.7\% {}^1A_1(t_2^6)$, $3.5\% {}^3T_1(t_2^5e)$ und $3.3\% {}^5T_2$ charakterisiert. Für $Dq = 1500\text{--}3000 \text{ cm}^{-1}$ vergrößert sich der Anteil des $\Gamma_1({}^1A_1(t_2^6))$ -Terms am Grundzustand von 94.4% auf 98.2% . So besteht bei $Dq=2000 \text{ cm}^{-1}$ der Grundzustand Γ_1 aus $96.8\% {}^1A_1(t_2^6)$, $2.3\% {}^1A_1({}^1A_1t_2^4, {}^1A_1e^2)$ und $0.7\% {}^3T_1(t_2^5e)$.

Der Verlauf der Energiekurven der höheren angeregten Zustände mit Dq ist dem Verlauf der oben diskutierten tetraedrischen Konfiguration d^4 ähnlich.

Die Abhängigkeit des magnetischen Moments μ_{eff} im oktaedrischen d^6 -System von T und Dq ist dem tetraedrischen d^4 -System vergleichbar. Für mittlere Ligandenfeldstärken ($Dq=400-1350 \text{ cm}^{-1}$) ändert sich μ_{eff} für $T > 80^\circ \text{K}$ nur wenig zwischen 5.5-5.8 BM (vgl. Abb. 12). Unter 80°K verringert sich μ_{eff} nur wenig auf ≈ 5.0 BM, wobei der Grundzustand Γ_5 , dessen magnetisches Moment nicht verschwindet, bevorzugt besetzt ist. Die Berechnung von μ_{eff} aus dem Grundzustand 5T_2 allein ergibt für $\zeta=420 \text{ cm}^{-1}$ und $T=100, 200, 400^\circ \text{K}$ $\mu_{\text{eff}}=5.638, 5.718, 5.564$ BM, während man aus der vollständigen Behandlung bei $Dq=1000 \text{ cm}^{-1}$ ($B=806 \text{ cm}^{-1}$, $C=4B$) $\mu_{\text{eff}}=5.712, 5.780, 5.629$ BM erhält.

Mit weiter steigenden Dq -Werten ($>1350 \text{ cm}^{-1}$) wird der $\Gamma_1({}^1A_1(t_2^6))$ -Term zunehmend besetzt. Da das magnetische Moment dieses Zustands verschwindet, äußert sich seine Annäherung an den Grundzustand in einer Abnahme des Gesamtmoments. Für Dq -Werte von $1380-1410 \text{ cm}^{-1}$ ist mit ausgeprägter Änderung der relativen Termenergien sowohl die Temperatur- wie auch die Dq -Abhängigkeit von μ_{eff} auffallend. So verringert sich das magnetische Moment beim Übergang von $T=400^\circ \text{K}$ nach $T=100^\circ \text{K}$ bei $Dq=1400 \text{ cm}^{-1}$ um 3.56 BM. Ebenso berechnet sich bei $T=200^\circ \text{K}$ für $Dq=1380 \text{ cm}^{-1}$ bzw. 1420 cm^{-1} $\mu_{\text{eff}}=5.253$ bzw. 1.180 BM, so daß einer Änderung von Dq um 40 cm^{-1} eine Änderung von μ_{eff} um 4.073 BM gegenübersteht.

Für größere Dq -Werte wird der $\Gamma_1({}^1A_1(t_2^6))$ -Term fast

ausschließlich besetzt, so daß μ_{eff} dasselbe Verhalten zeigt wie im obigen tetraedrischen d^4 -System. Für $Dq=2200 \text{ cm}^{-1}$ liegt der tiefste $\Gamma_4(^1T_1)$ -Term, der einen Beitrag zum magnetischen Moment liefert, bei 20097 cm^{-1} ($95.8\% ^1T_1(t_2^5e)$). Die Berechnung von μ_{eff} allein auf der Basis des Grundterms $^1A_1(t_2^6)$ und des $^1T_1(t_2^5e)$ -Zustands ergibt für $T=100, 200, 300^\circ\text{K}$ $\mu_{\text{eff}}=0.407, 0.575, 0.703 \text{ BM}$, während man aus der vollständigen Betrachtung $\mu_{\text{eff}}=0.424, 0.600, 0.734 \text{ BM}$ erhält.

c) Tetraedrisches Ligandenfeld.

Für tetraedrisches Ligandenfeld ist der Hauptteil des Grundzustands für $Dq > -1921 \text{ cm}^{-1}$ durch $\Gamma_1(^5E(e^3t_2^3))$ charakterisiert (vgl. Abb. 7). Im Wertebereich von $-Dq=400-1500 \text{ cm}^{-1}$ ist hierbei der Anteil anderer Terme am Grundzustand $<1.6\%$, während die Aufspaltung des 5E -Terms durch Spin-Bahn-Wechselwirkung mit höheren Termen $<88 \text{ cm}^{-1}$ beträgt.

Mit zunehmenden Dq -Werten nähert sich der $^3T_1(e^4t_2^2)$ -Term dem Grundzustand. So ist der Anteil am Grundzustand für $Dq=-1910 \text{ cm}^{-1}$ durch $79.9\% ^5E(e^3t_2^3)$ und $19.4\% ^3T_1(e^4t_2^2)$ gegeben, während der diesem Γ_1 -Grundzustand direkt benachbarte Γ_3 -Term bei 2.94 cm^{-1} durch die Anteile $67.4\% ^5E(e^3t_2^3)$ und $31.6\% ^3T_1(e^4t_2^2)$ charakterisiert ist. Bei $Dq < -1913 \text{ cm}^{-1}$ tauschen diese Terme ihre Lage, so daß für $Dq=-1930 \text{ cm}^{-1}$ der Grundzustand Γ_3 durch $57.1\% ^5E$ und $41.6\% ^3T_1(e^4t_2^2)$ beschrieben wird. Der eigentliche Wechsel des Grundzustands d.h. der Übergang vom überwiegend 5E -nach überwiegend 3T_1 -Charakter erfolgt bei $Dq \approx -1944 \text{ cm}^{-1}$.

Der Γ_3 -Grundterm enthält hierbei 49.3% 5E - und 49.2% $^3T_1(e^4t_2^2)$ -Anteile. Der entsprechende Übergang innerhalb der Γ_1 -, Γ_4 - bzw. Γ_5 -Niveaus erfolgt (durch unterschiedliche Spin-Bahn-Wechselwirkung mit höheren Termen bedingt) bei anderen Dq -Werten $\approx -2002.2 \text{ cm}^{-1}$, $\approx -1985.0 \text{ cm}^{-1}$ bzw. $\approx -1942.5 \text{ cm}^{-1}$. Der ohne diese Kopplung genau zu definierende Überschneidungspunkt der 5E - und $^3T_1(e^4t_2^2)$ -Terme ($Dq \approx -1372.4 \text{ cm}^{-1}$) liegt somit zwischen $Dq \approx -1942.5$ und $\approx -2002.2 \text{ cm}^{-1}$ (vgl. Abb. 9), was durch den Einfluß der Spin-Bahn-Kopplung bedingt ist.

Bei weiterer Vergrößerung des Dq -Wertes ($Dq < -2002.2 \text{ cm}^{-1}$) steigt die Energie des 5E -Terms an. So sind für $Dq = -2300 \text{ cm}^{-1}$ die dem Grundzustand nächsten Terme $^5E(e^3t_2^3)$ ($3496-3596 \text{ cm}^{-1}$), $^1T_2(e^4t_2^2)$ (9561 cm^{-1}), $^1E(e^4t_2^2)$ (10748 cm^{-1}) und $^1A_1(e^4t_2^2)$ (19434 cm^{-1}). Der Anteil anderer Terme am Grundzustand $\Gamma_3(^3T_1(e^4t_2^2))$ ist für $Dq < -2200 \text{ cm}^{-1}$ $< 5.06\%$.

Die Temperaturabhängigkeit des magnetischen Moments μ_{eff} für ein tetraedrisches d^6 -System ist ähnlich der des oktaedrischen d^4 -Systems (vgl. Abb. 13). Für mittlere Ligandenfeldstärken (-800 bis -1500 cm^{-1}) ändert sich μ_{eff} über einen großen Temperaturbereich ($T > 50^\circ \text{K}$) nur wenig zwischen $\mu_{\text{eff}} = 4.9-5.1 \text{ BM}$, entsprechend der geringen Wechselwirkung des 5E -Terms mit anderen Zuständen. Im Unterschied zum d^4 -System fällt jedoch μ_{eff} für $T < 50^\circ \text{K}$ stark ab, da wie oben gezeigt das magnetische Moment des Grundzustands Γ_1 verschwindet. So ergibt sich für $Dq = -900 \text{ cm}^{-1}$ und $T = 30, 100, 200, 400^\circ \text{K}$ $\mu_{\text{eff}} = 4.927, 5.021,$

5.032, 5.049 BM, während sich für den 5E -Term allein über den ganzen Temperaturbereich $\mu_{\text{eff}} = 4.889$ BM ergibt.

Mit Annäherung des $^3T_1(e^4t_2^2)$ -Terms an den Grundzustand wird die Temperaturabhängigkeit von μ_{eff} für $T > 50^\circ\text{K}$ ausgeprägter, da die Aufspaltung durch die Spin-Bahn-Kopplung innerhalb des Tripletterms größer ist (bei $Dq = -2100 \text{ cm}^{-1}$ 387.3 cm^{-1}) als die des 5E -Terms.

Im Gegensatz zum oben diskutierten oktaedrischen d^6 -System ist die Dq -Abhängigkeit von $\mu_{\text{eff}}(T)$ beim Wechsel des Grundzustands zwischen $Dq = -1940$ bis -2000 cm^{-1} nicht von Bedeutung (vgl. Abb. 13).

Für Dq -Werte $< -2200 \text{ cm}^{-1}$ ist eine charakteristische Temperaturabhängigkeit bei $T < 30^\circ\text{K}$ zu beobachten. Hierbei liegt in geringem Abstand über dem Grundzustand $\Gamma_3(^3T_1(e^4t_2^2))$ mit verschwindendem magnetischen Moment der $\Gamma_5(^3T_1(e^4t_2^2))$ -Term, (vgl. Abb. 9) dessen magnetisches Moment den wesentlichen Beitrag zum Gesamtmoment bei tiefen Temperaturen liefert. So berechnet sich für $Dq = -2200 \text{ cm}^{-1}$ bzw. -2500 cm^{-1} die Energie des $\Gamma_5(^3T_1)$ -Terms zu 27.5 cm^{-1} bzw. 9.7 cm^{-1} . Die Wechselwirkung des $^3T_1(e^4t_2^2)$ -Terms mit anderen Termen ist sehr gering. So erhält man für μ_{eff} auf der Basis des 3T_1 -Zustands allein bei $T = 50, 100, 200, 400^\circ\text{K}$ und $\zeta = 420 \text{ cm}^{-1}$ aus (108) $\mu_{\text{eff}} = 1.498, 1.728, 2.096, 2.520$ BM, während die vollständige Berechnung bei $Dq = -2500 \text{ cm}^{-1}$ $\mu_{\text{eff}} = 1.555, 1.833, 2.263, 2.733$ BM ergibt. Da der $\Gamma_5(^3T_1(e^4t_2^2))$ -Term nur durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung mit höheren

Termen über dem Grundzustand liegt, kann das magnetische Moment bei tiefen Temperaturen nur innerhalb der vollständigen Behandlung verschwinden⁺⁾ .

4) Vergleich mit experimentellen Daten.

Geeignete experimentelle Daten von Komplexionen mit streng oktaedrischer Anordnung der Liganden, die zum Vergleich mit den vorliegenden Berechnungen geeignet wären, liegen zum gegenwärtigen Zeitpunkt praktisch nicht vor. Als bedingt geeignete Beispiele wählten wir für die Konfiguration d^4 $K_3[Mn(CN)_6]$ und für die Konfiguration d^6 $K_3[CoF_6]$.

Das Elektronenspektrum an Einkristallen von $K_3[Mn(CN)_6]$ wurde sowohl von Jones und Runciman⁵⁸⁾ bei 77°K als auch von Masson und Moncuit⁶⁰⁾ bei 4.2°K gemessen. Ebenso konnten Alexander und Gray⁵⁹⁾ das Spektrum in wässriger Lösung messen. Die beobachteten Bandenenergien sind in den Spalten 1 bzw. 2 von Tab.3a) zusammengestellt. Eine Berechnung der Elektronenübergangsenergien innerhalb oktaedrischer Symmetrie ergab mit den Parametern $B=480\text{ cm}^{-1}$, $C=7B$, $Dq=2800\text{ cm}^{-1}$, $\zeta=270\text{ cm}^{-1}$ und $k=1$ die in Spalte 3 in Tab.3a) wiedergegebenen Werte. Die Zuordnungen stimmen mit den in den experimentellen Arbeiten angegebenen überein. Der bei 9.32-9.33 kK liegende Übergang ${}^3T_1 \rightarrow {}^5E$ sowie die oberhalb von 25.2 kK liegenden

+) Ohne Spin-Bahn-Kopplung mit höheren Termen sind die

Γ_3 - und Γ_5 -Zustände eines 3T_1 -Terms entartet.

Triplet-Triplet-Übergänge konnten experimentell nicht beobachtet werden. Die Werte der Parameter B und $\gamma=C/B$ wurden aus dem Abstand der Banden ${}^3T_1 \rightarrow {}^1T_2$ und ${}^3T_1 \rightarrow {}^1E$ entnommen. Daraus folgt gleichzeitig ein nephelauxetischer Faktor von $\beta=0.44$. Der vergleichsweise kleine Faktor β und der große Wert für γ sind dabei charakteristisch für Hexacyanokomplexe.

Auf Grund von röntgenographischen Untersuchungen entspricht die Anordnung der Liganden jedoch nicht streng der oktaedrischen Symmetrie, sondern kann näherungsweise durch die Symmetrie D_{2h} wiedergegeben werden⁶¹⁾. Allerdings betragen die Differenzen der Mn-C-Abstände maximal 0.044 Å, während sämtliche C-Mn-C-Winkel gleich sind. Die Aufspaltung der oktaedrischen Terme beim Übergang zur Symmetrie D_{2h} erfolgt nach

$$\begin{aligned} {}^1E &\longrightarrow {}^1A_1, {}^1B_1 \\ {}^1T_2 &\longrightarrow {}^1A_1, {}^1B_2, {}^1B_3 \end{aligned}$$

Durch Berücksichtigung dieser Aufspaltung läßt sich in Ermangelung geeigneter Rechnungen zumindest qualitativ eine Erklärung für die zwischen 9.19-9.59 kK liegenden Banden geben.

Die magnetische Suszeptibilität von $K_3[Mn(CN)_6]$ ist von Cooke und Duffus⁶²⁾ zwischen 4.2°K und 293°K gemessen worden. Die experimentellen μ_{eff} -Werte sind in Spalte 2 von Tab.3b) angegeben. Spalte 3 der Tab.3b) enthält die effektiven magnetischen Momente, die wir mit denselben

Werten der Parameter B , C , Dq , $\mathcal{S}$ und k wie oben angegeben berechnet haben. Die Übereinstimmung zwischen den berechneten und experimentellen Werten ist auf Grund der bekannten experimentellen Unsicherheiten als zufriedenstellend zu bezeichnen. Diese Übereinstimmung konnte durch Einführung tetragonaler und trigonaler Symmetrielemente nicht verbessert werden⁶⁷⁾. Dabei wurde die verwendete Spin-Bahn-Kopplungskonstante von $\mathcal{S}=270 \text{ cm}^{-1}$ der Temperaturabhängigkeit des Magnetismus entnommen.

Das Elektronenspektrum von K_3CoF_6 ist an der pulverförmigen Substanz von Allen et al.⁶³⁾ gemessen worden. Die resultierenden Bandenlagen sind in Spalte 1 von Tab.4a) enthalten. Spalte 2 gibt die von daraus ergebenen Zuordnungen an. Spalte 3 von Tab.4a) enthält die von uns unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung erhaltenen Energien ($B=765 \text{ cm}^{-1}$, $C=4.8B$, $Dq=1375 \text{ cm}^{-1}$, $\mathcal{S}=580 \text{ cm}^{-1}$, $k=0.8$). Eine ausführliche Diskussion der Elektronenübergänge wurde bereits von obigen Autoren vorgenommen. Die Aufspaltung des Übergangs ${}^5\text{T}_2 \rightarrow {}^5\text{E}$ in zwei Banden bei 11.8 kK und 16.4 kK ist offensichtlich auf die Aufspaltung durch Jahn-Teller-Effekt im angeregten ${}^5\text{E}$ -Zustand zurückzuführen.

Über den Magnetismus von K_3CoF_6 liegen nur Messungen von Klemm et.al.⁶⁶⁾ bei drei Temperaturen vor. Ein Vergleich der gemessenen und berechneten μ_{eff} -Werte mit denselben Parametern wie oben ist in Tab.4b) enthalten.

VI) Zusammenfassung

Die Theorie der irreduziblen Tensoroperatoren wurde in Hinblick auf ihre Anwendbarkeit auf Problemstellungen der Ligandenfeldtheorie untersucht. Ausgehend von den grundlegenden Definitionen der Drehimpuls- und Rotationsoperatoren wurden die Phasenbeziehungen zwischen den Darstellungen der Symmetriegruppen festgelegt. Im Anschluß daran wurden die Matrixelemente der irreduziblen Tensoroperatoren für die Symmetriegruppen zurückgeführt auf die Matrixelemente der irreduziblen Tensoroperatoren innerhalb der dreidimensionalen Rotationsgruppe. Sämtliche Beziehungen zur Berechnung von Matrixelementen der Elektronenwechselwirkung, der Spin-Bahn-Kopplung, des Ligandenfeldes und des Zeeman-Effekts wurden zusammengestellt und in eine für die Programmierung geeignete Form gebracht.

Als Anwendung der von uns aufgebauten Programme wurden sämtliche angeregten Elektronenterme unter Einschluß der Spin-Bahn-Wechselwirkung sowie die Temperaturabhängigkeit der effektiven magnetischen Momente für die Konfiguration d^4, d^6 oktaedrischer und tetraedrischer Symmetrie berechnet.

Für die Anregungsenergien wurden Diagramme vom Typ der Tanabe-Sugano-Diagramme berechnet, welche zum Studium von Spin-Bahn-Aufspaltungen geeignet sind. Die Wechselwirkung zwischen den Spin-Bahn-Niveaus, wie auch der

Magnetismus an den Überschneidungspunkten der Grundterme in den Konfigurationen d^4, d^6 wurden eingehend untersucht.

VII) Literaturverzeichnis

- 1) Watson R.E. und Freeman A.J., Phys.Rev.134A(1964)1526
- 2) Sugano S. und Tanabe Y., Phys.Soc.Japan,20(1965)1155
- 3) Bethe H., Ann.Physik,3(1929)133
- 4) Van Vleck J.H., "The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities",Oxford University Press,1932
- 5) Kramers H.A., Proc.Amsterdam Acad.,33(1930)959
- 6) Tanabe Y. und Sugano S., J.Phys.Soc.Japan,9(1954)753
- 7) Griffith J.S., "The Theory of Transition-Metal Ions", Cambridge University Press,1964
- 8) Orgel L.E., "An Introduction to Transition-Metal Chemistry", Methuen(Wiley), London,1960
- 9) Lier A.D.,J.Phys.Chem.(1960)43
- 10) Lier A.D. und Ballhausen C.J.,Annals of Physics, 2(1959)134
- 11) Runciman W.A. und Schroeder K.A.,Proc.Roy.Soc(L), 265a(1962)489
- 12) Eisenstein J.C.,J.Chem.Phys.,34(1961)1628,35(1961) 2246
- 13) Lier A.D., J.Chem.Phys.,67(1963)314
- 14) Ferguson J., Aust.J.Chem.23(1970)635
- 15) Schroeder K.A., J.Chem.Phys.,37(1962)2553
- 16) Schroeder K.A., J.Chem.Phys.,37(1962)1587
- 17) Dunn T.M. und Wai-Kee Li, J.Chem.Phys.47(1967)3783
- 18) " , Spectrochim.Acta,24A(1968)1573
- 19) Krausz E.R.,J.Chem.Phys.53(1970)2131

- 20) Dunn T.M. und Wai-Kee Li, J.Chem.Phys.53(1970)2132
- 21) Kotani M., J.Phys.Soc.Japan,4(1949)293
- 22) Golding R.M., Healy P.C. und White A.H., Trans.Far.
Soc.67(1971)1672
- 23) Patterson H.H., Ph.D.thesis, Brandeis University,1968
- 24) Patterson H.H.,und Dorain P.B., J.Chem.Phys.,52(1970)
849
- 25) Rahman H.U., Phys.Rev.,3(1971)729
- 26) Messiah A., "Quantum Mechanics",North-Holland,Amster-
dam,1966, Vol.I,II
- 27) Condon E.U. und Shortley G.H., "The Theory of Atomic
Spectra", Cambridge University Press, 1967
- 28) Wigner E.P., "Group Theory and its Application in
Quantum Mechanics", Academic Press, New York, 1959
- 29) Brink D.M. und Satchler G.R., "Angular Momentum",
Clarendon Press, Oxford, 1968
- 30) Fano U. und Racah G., "Irreducible Tensorial Sets",
Academic Press Inc., Publishers, New York, 1959
- 31) Racah G., Phys.Rev.,62(1942)438
- 32) Margenau H. und Murphy G.M., "Die Mathematik für
Physik und Chemie", Verlag H.Deutsch, Frankfurt a.M.,
1965
- 33) Biedenharn L.C., Blatt J.M. und Rose M.E., Rev.Mod.
Phys.24(1952)249
- 34) Judd B.R., "Operator Techniques in Atomic Spectro-
scopy", McGraw-Hill Book Comp.,Inc., New York, 1963

- 35) Heine V., "Group Theory in Quantum Mechanics",
Pergamon Press, Oxford, 1964
- 36) Golding R.M., "Applied Wave Mechanics", D.Van
Nostrand Comp. Ltd., London, 1969
- 37) Löwdin P.O., Quantum Chemistry Group, Uppsala,
Prepr.125, July, 1964
- 38) Löwdin P.O., Rev.Mod.Phys.,36(1964)966
- 39) Sugano S., Tanabe Y. und Kamimura H., "Multiplets
of Transition-Metal Ions in Crystals", Academic
Press, New York, 1970
- 40) Hamermesh M., "Group Theory and its Application to
Physical Problems", Addison-Wesley Publishing Comp.,
Inc., London, 1964
- 41) Eyring H., Walter T.L.J. und Kimball G.E., "Quantum
Chemistry", John Wiley&Sons, Inc., New York, 1967
- 42) Racah R., Phys.Rev.,63(1943)367
- 43) Edmonds A.R. und Flowers B.H., Proc.Roy.Soc.London,
Ser.A 214(1952)515
- 44) Racah G., Phys.Rev.,76(1949)1352
- 45) Flato M., J. of Mol.Spectry.,17(1965)300
- 46) Stevens K.W.H., Proc.Roy.Soc.(London),A219(1953)542
- 47) Gerloch M. und Miller J.R., Progr.Inorg.Chem.,
10(1968)1
- 48) Talmi I., Helv.Phys.Acta,25(1952)185
- 49) Brown D.A., J.Chem.Phys.,28(1958)67
- 50) Brown D.A. und Raju J.R., J.Chem.Soc.(A) 1966,40
- 51) Slater J.C., "Quantum Theory of Atomic Structure",
McGraw-Hill Book Co., New York, 1960, Vol.I,II

- 52) Horie H., *Prog.Theoret.Phys.*10(1953)296
- 53) Yanagawa S., *J.Phys.Soc.Japan*,10(1955)1029
- 54) Krishnamurthy R. und Schaap W.B., *J.Chem.Education*,
47(1970)433
- 55) Griffith J.S., *Trans.Faraday Soc.*56(1960)996
- 56) Moore C.E., "Atomic Energy Levels", National Bureau
of Standards, Washington, 1949,1952,1958, No.467
- 57) Jørgenson C.K., "Absorption Spectra and Chemical
Bonding in Complexes", Pergamon Press, New York,1962
- 58) Jones L.D. und Runciman W.A., *Proc.Phys.Soc.*76(1960)
996
- 59) Alexander J.J. und Gray H.B., *J.Amer.Chem.Soc.*,
90(1968)4260
- 60) Masson J. und Moncuit C., *C.R.Acad.Sc.Paris*,t.272,
1445,Ser.B
- 61) Vannerberg N.G., *Acta Chem.Scand.*,24(1970)2335
- 62) Cooke A.H. und Duffus H.J., *Proc.Phys.Soc.*A68
(1955)32
- 63) Allen G.C., El-Sharkawy G.A.M. und Warren K.D.,
Inorg.Chem.,10(1971)2538
- 64) Bode H. und Voss E., *Z.Anorg.u.Allg.Chemie*,290(1957)1
- 65) Klemm W. und Brandt W., *Z.Anorg.u.Allg.Chemie*,308
(1961)179
- 66) Cotton F.A. und Meyers M.D., *J.Amer.Chem.Soc.*82
(1960)5023
- 67) Kamimura H., *J.Phys.Soc.Japan*,11(1956)1171

Anhang I

Die Wellenfunktionen $|\alpha S \Gamma, \beta \Gamma_T \gamma_T\rangle$ wurden nach den bei Griffith⁷⁾ beschriebenen Methoden gebildet. Die Phasen der Funktionen wurden so gewählt, daß die Matrixelemente der Spin-Bahn-Kopplung im allgemeinen mit den bei Schroeder¹⁵⁾ angegebenen übereinstimmen. Da jedoch β zur Unterscheidung der beiden $|^5T_2, \beta \Gamma_4\rangle$ - bzw. $|^5T_2, \beta \Gamma_5\rangle$ - Basisfunktionen dem p^n -Isomorphismus von Griffith⁷⁾ entsprechend gewählt wurde, erhält man für diese Funktionen abweichende Matrixelemente der Spin-Bahn-Kopplung. Diese Matrixelemente sind in der folgenden Tabelle in Einheiten von ζ angegeben. Die Anordnung der Funktionen $|\alpha S \Gamma, \beta \Gamma_T \gamma_T\rangle$ wurde in Übereinstimmung mit Schroeder¹⁵⁾ in der Weise getroffen, daß i bzw. j für die i-te bzw. j-te Basisfunktion der entsprechenden Spin-Bahn-Matrix stehen. Die von Schroeder abweichenden Basisfunktionen sind in den folgenden Tabellen durch

$$\Gamma_4 : \quad |12\rangle = |^5T_2(^3T_1 t_2^2), (^3A_2 e^2), 2\Gamma_4\rangle$$

$$|13\rangle = |^5T_2(^3T_1 t_2^2), (^3A_2 e^2), 3\Gamma_4\rangle$$

$$\Gamma_5 : \quad |13\rangle = |^5T_2(^3T_1 t_2^2), (^3A_2 e^2), 1\Gamma_5\rangle$$

$$|14\rangle = |^5T_2(^3T_1 t_2^2), (^3A_2 e^2), 3\Gamma_5\rangle$$

charakterisiert.

Tab. AI : Die von Schroeder¹⁵⁾ abweichenden Matrixelemente
der Spinbahnkopplung in Einheiten von $\mathcal{Y}$.

 Γ_4 :

i	j	
12	2	$\sqrt{6}/4$
12	4	$\sqrt{6}/12$
12	5	$-\sqrt{6}/6$
12	6	$-\sqrt{6}/12$
12	7	$\sqrt{2}/4$
12	8	$-3\sqrt{2}/4$
12	9	$-\sqrt{6}/4$
12	12	$1/4$
12	13	0
12	14	$\sqrt{3}/6$
12	17	$-\sqrt{6}/12$
12	18	$-\sqrt{3}/4$
12	21	$1/2$
12	22	$-\sqrt{3}/2$
13	2	$-\sqrt{3}/2$
13	4	$\sqrt{3}/6$
13	5	$-\sqrt{3}/3$
13	6	$\sqrt{3}/3$
13	7	-1
13	8	0
13	9	0
13	13	$-1/2$

 Γ_5 :

i	j		i	j	
13	3	$3\sqrt{10}/20$	14	9	0
13	4	$\sqrt{10}/3$	14	10	0
13	5	$-\sqrt{10}/60$	14	14	$-1/2$
13	6	$\sqrt{10}/30$	14	15	0
13	7	$-\sqrt{30}/60$	14	16	$-\sqrt{30}/10$
13	8	$\sqrt{10}/20$	14	19	$\sqrt{5}/5$
13	9	$-\sqrt{10}/4$	14	20	0
13	10	$-\sqrt{30}/12$	14	25	$-\sqrt{30}/5$
13	13	$3/4$	14	26	0
13	14	0			
13	15	$\sqrt{10}/3$			
13	16	$-\sqrt{5}/30$			
13	19	$-\sqrt{30}/60$			
13	20	$-\sqrt{15}/12$			
13	25	$\sqrt{5}/10$			
13	26	$-\sqrt{15}/6$			
14	3	$-\sqrt{15}/10$			
14	4	0			
14	5	$-\sqrt{15}/10$			
14	6	$\sqrt{15}/5$			
14	7	$\sqrt{5}/5$			
14	8	$-\sqrt{15}/5$			

Anhang II

Im folgenden geben wir die Matrixelemente der Elektronenwechselwirkung, des Ligandenfeldoperators und der Spin-Bahnkopplung über die Basisfunktionen $|\nu SL, J \Gamma_J \frac{1}{2} J_a\rangle$ an, die nach der Methode der irreduziblen Tensoroperatoren berechnet wurden. Dabei sind die Basisfunktionen ihrer Reihenfolge in den Matrizen entsprechend in der Weise gekennzeichnet, daß i bzw. j für die i-te bzw. j-te Basisfunktion steht.

Tab. AII.a: Nichtverschwindende Matrixelemente über die Funktionen $|\nu SL, J \Gamma_2\rangle$.

Γ_2	$5D_3$	$3F_3$	$3F_3$	$3D_3$	$3H_6$	$3G_3$	$4I_6$	$1F_3$	
1, j	1	2	3	4	5	6	7	8	
i	j							i	j
1	1	$-21B-6Dq$						3	8
1	2	$\sqrt{6}S/3$						4	4
1	3	$-\sqrt{6}S/3$						4	5
1	4	$\sqrt{42}S/6$						4	6
2	2	$-2B+7C+2Dq/3-S/6$						4	8
2	3	$12B+S/6$						5	5
2	4	$-40\sqrt{7}Dq/21-10\sqrt{7}S/21$						5	6
2	5	$-4\sqrt{10}Dq/3$						5	7
2	6	$8\sqrt{35}Dq/7-3\sqrt{35}S/14$						6	6
2	8	$\sqrt{15}S/3$						6	8
3	3	$-8B+4C-Dq+S/12$						7	7
3	4	$-10\sqrt{7}Dq/7-2\sqrt{7}S/21$						7	8
3	5	$\sqrt{10}Dq$						8	8
3	6	$-\sqrt{35}Dq/7+3\sqrt{35}S/28$							
								$\sqrt{15}S/6$	
								$-5B+4C+44Dq/21-S/6$	
								$8\sqrt{70}Dq/21$	
								$-6\sqrt{5}Dq/7$	
								$2\sqrt{105}S/21$	
								$8Dq/3-17B+4C+S/2$	
								$-\sqrt{14}Dq/7$	
								$\sqrt{6}S/2$	
								$-12B+4C+39Dq/7-3S/4$	
								$3\sqrt{21}S/14$	
								$-15B+6C-4Dq$	
								$4Dq$	
								$6C+2Dq$	

Tab. AII.b: Nichtverschwindende Matrixelemente über die
Funktionen $|vSL, J\Gamma_1\rangle$.

Γ_1	5D_4	5D_0	3F_4	3F_4	3P_0	3P_0	3H_6	3H_4	3G_4	1I_6	1G_4	1G_4	1S_0	1S_0
i, j	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14

i	j		i	j	
1	1	$-21B-2Dq+Y$	4	12	$\sqrt{11}Y/6$
1	2	$-2\sqrt{6}Dq$	5	5	$-7B+7C-f/3$
1	3	$\sqrt{2}Y$	5	6	$4\sqrt{14}B+2\sqrt{14}Y/3$
1	4	$-\sqrt{2}Y$	5	8	$-4\sqrt{22}Dq/3$
2	2	$-21B-3Y/2$	5	9	$-4\sqrt{3}Dq/3$
2	5	$4\sqrt{3}Y/3$	5	13	$-3Y$
2	6	$-\sqrt{42}Y/6$	5	14	$\sqrt{21}Y/3$
3	3	$-2B+7C-2Dq+f/2$	6	6	$-3B+4C-2Y/3$
3	4	$12B-Y/2$	6	8	$4\sqrt{77}Dq/21$
3	5	$-4Dq/3$	6	9	$17\sqrt{42}Dq/21$
3	6	$20\sqrt{14}Dq/21$	6	14	$-2\sqrt{6}Y/3$
3	7	$20\sqrt{770}Dq/77$	7	7	$-17B+4C-56Dq/11+Y/2$
3	8	$4\sqrt{22}Dq/11$	7	8	$16\sqrt{35}Dq/77$
3	9	$-8\sqrt{3}Dq/3-5\sqrt{3}Y/6$	7	9	$3\sqrt{2310}Dq/77$
3	11	$Y/3$	7	10	$\sqrt{6}Y/2$
3	12	$-\sqrt{11}Y/3$	8	8	$-17B+4C+56Dq/11-3Y/5$
4	4	$-8B+4C+3Dq-Y/4$	8	9	$-7\sqrt{66}Dq/33-2\sqrt{66}Y/15$
4	5	$20Dq/3$	8	11	$\sqrt{22}Y/3$
4	6	$-\sqrt{14}Dq/21$	8	12	$-2\sqrt{2}Y/3$
4	7	$-15\sqrt{770}Dq/77$	9	9	$-12B+4C-3Dq-3Y/20$
4	8	$-3\sqrt{22}Dq/11$	9	11	$\sqrt{3}Y/3$
4	9	$\sqrt{3}Dq/3+5\sqrt{3}Y/12$	9	12	$\sqrt{33}Y/6$
4	11	$-5Y/3$	10	10	$-15B+6C+84Dq/11$

i	j		i	j	
10	11	$80\sqrt{1155}Dq/231$	12	12	$-4B+6C+34Dq/33$
10	12	$-100\sqrt{105}Dq/231$	12	14	$8\sqrt{231}Dq/21$
11	11	$-6B+9C+4Dq/3$	13	13	$14B+14C$
11	12	$4\sqrt{11}B-80\sqrt{11}Dq/33$	13	14	$6\sqrt{21}B$
11	13	$12Dq$	14	14	$6B+6C$
11	14	$-20\sqrt{21}Dq/21$			

Tab. AII.c: Nichtverschwindende Matricelemente über die Funktionen $|vSL, J\Gamma_3\rangle$.

Γ_3	5D_4	5D_2	3F_4	3F_4	3D_2	3P_2	3P_2	3H_6	3H_5	3H_4	3G_5	3G_4
i,j	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12

Γ_3	3F_2	3F_2	1I_6	1G_4	1G_4	1D_2	1D_2
i,j	13	14	15	16	17	18	19

i	j		i	j	
1	1	$-21B-2Dq/7+\mathcal{Y}$	3	6	$-2\sqrt{70}Dq/21$
1	2	$-20\sqrt{3}Dq/7$	3	7	$20\sqrt{5}Dq/21$
1	3	$\sqrt{2}\mathcal{Y}$	3	8	$20\sqrt{154}Dq/77$
1	4	$-\sqrt{2}\mathcal{Y}$	3	9	$-12\sqrt{7}Dq/7$
2	2	$-21B-12Dq/7-3\mathcal{Y}/4$	3	10	$4\sqrt{22}Dq/77$
2	5	$7\sqrt{3}\mathcal{Y}/12$	3	11	$16\sqrt{7}Dq/7$
2	6	$2\sqrt{105}\mathcal{Y}/15$	3	12	$-8\sqrt{3}Dq/21-5\sqrt{3}\mathcal{Y}/6$
2	7	$-7\sqrt{30}\mathcal{Y}/60$	3	13	$-4\sqrt{5}Dq/7$
2	13	$\sqrt{30}\mathcal{Y}/15$	3	16	$\mathcal{Y}/3$
2	14	$-\sqrt{30}\mathcal{Y}/15$	3	17	$-\sqrt{11}\mathcal{Y}/3$
3	3	$-2B+7C-2Dq/7+\mathcal{Y}/2$	4	4	$-8B+4C+3Dq/7-\mathcal{Y}/4$
3	4	$12B-\mathcal{Y}/2$	4	5	$-15\sqrt{2}Dq/7$
3	5	$-20\sqrt{2}Dq/7$	4	6	$10\sqrt{70}Dq/21$

i	j		i	j	
4	7	$-\sqrt{5}D_q/21$	6	14	$10\sqrt{14}D_q/7$
4	8	$-15\sqrt{154}D_q/77$	6	18	$\sqrt{210}J/30$
4	9	$9\sqrt{7}D_q/7$	6	19	$-2\sqrt{105}J/15$
4	10	$-3\sqrt{22}D_q/77$	7	7	$-3B+4C+J/3$
4	11	$-2\sqrt{7}D_q/7$	7	8	$4\sqrt{770}D_q/77$
4	12	$\sqrt{3}D_q/21+5\sqrt{3}J/12$	7	9	$4\sqrt{35}D_q/35$
4	14	$6\sqrt{5}D_q/7$	7	10	$8\sqrt{110}D_q/165$
4	16	$-5J/3$	7	11	$-17\sqrt{35}D_q/35$
4	17	$\sqrt{11}J/6$	7	12	$-17\sqrt{15}D_q/15$
5	5	$-5B+4C+44D_q/21+J/12$	7	13	$20D_q/7$
5	7	$-9\sqrt{10}J/20$	7	14	$-D_q/7$
5	8	$-40\sqrt{77}D_q/231$	7	18	$-2\sqrt{15}J/15$
5	9	$8\sqrt{14}D_q/21$	7	19	$-\sqrt{30}J/30$
5	10	$8\sqrt{11}D_q/11$	8	8	$-17B+4C+152D_q/33+J/2$
5	11	$-3\sqrt{14}D_q/7$	8	9	$8\sqrt{22}D_q/33$
5	12	$3\sqrt{6}D_q/7$	8	10	$16\sqrt{7}D_q/77$
5	13	$20\sqrt{10}D_q/21-\sqrt{10}J/3$	8	11	$2\sqrt{22}D_q/11$
5	14	$5\sqrt{10}D_q/7-\sqrt{10}J/15$	8	12	$3\sqrt{462}D_q/77$
5	18	$2\sqrt{6}J/3$	8	13	$8\sqrt{770}D_q/231$
5	19	$-\sqrt{3}J/3$	8	14	$-\sqrt{770}D_q/2/77$
6	6	$-7B+7C+J/6$	8	15	$\sqrt{6}J/2$
6	7	$4\sqrt{14}B-\sqrt{14}J/3$	9	9	$-17B+4C-8D_q/3-J/10$
6	8	$-8\sqrt{55}D_q/11$	9	10	$24\sqrt{154}D_q/77$
6	9	$-4\sqrt{10}D_q/5$	9	11	$D_q-6J/5$
6	10	$-16\sqrt{385}D_q/165$	9	12	$3\sqrt{21}D_q/7$
6	11	$2\sqrt{10}D_q/5$	9	13	$-52\sqrt{35}D_q/105$
6	12	$2\sqrt{210}D_q/15$	9	14	$13\sqrt{35}D_q/35$
6	13	$-2\sqrt{14}D_q/7$	10	10	$-17B+4C+8D_q/11-3J/5$

i	j		i	j	
10	11	$-4\sqrt{154}D_q/77$	14	14	$-8B+4C+11D_q/7+J/3$
10	12	$-\sqrt{66}D_q/33-2\sqrt{66}J/15$	14	18	$-4\sqrt{15}J/15$
10	13	$208\sqrt{110}D_q/385$	14	19	$4\sqrt{30}J/15$
10	14	$-156\sqrt{110}D_q/385$	15	15	$-15B+6C-76D_q/11$
10	16	$\sqrt{22}J/3$	15	16	$80\sqrt{231}D_q/231$
10	17	$-2\sqrt{2}J/3$	15	17	$-100\sqrt{21}D_q/231$
11	11	$-12B+4C+3D_q+3J/5$	15	18	$-40\sqrt{77}D_q/77$
11	12	$-6\sqrt{21}D_q/7$	15	19	$20\sqrt{154}D_q/77$
11	13	$-8\sqrt{35}D_q/35$	16	16	$-6B+9C+4D_q/21$
11	14	$\sqrt{35}D_q/35$	16	17	$4\sqrt{11}B-80\sqrt{11}D_q/231$
12	12	$-12B+4C-3D_q/7-3J/20$	16	18	$40\sqrt{3}D_q/21$
12	13	$48\sqrt{15}D_q/35$	16	19	$-40\sqrt{6}D_q/21$
12	14	$-6\sqrt{15}D_q/35$	17	17	$-4B+6C+34D_q/231$
12	16	$\sqrt{3}J/3$	17	18	$40\sqrt{33}D_q/231$
12	17	$\sqrt{33}J/6$	17	19	$-130\sqrt{66}D_q/231$
13	13	$-2B+7C-22D_q/21-2J/3$	18	18	$15B+9C+8D_q/7$
13	14	$12B+2J/3$	18	19	$12\sqrt{2}B+20\sqrt{2}D_q/7$
13	18	$-2\sqrt{15}J/15$	19	19	$3B+6C-32D_q/7$
13	19	$-\sqrt{30}J/15$			

Tab.AII.d:Nichtverschwindende Matrixelemente über die
Funktionen $|\nu SL, J \Gamma_4\rangle$.

Γ_4	5_4D_4	5_4D_3	5_4D_1	3_2F_4	3_4F_4	3_4D_3	3_4D_1	3_2P_1	3_4P_1	3_4H_6	3_4H_5	3_4H_5
i,j	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Γ_4	3_4H_4	3_4G_5	3_4G_5	3_4G_4	3_4G_3	3_2F_3	3_4F_3	1_4I_6	1_2G_4	1_4G_4	1_4F_3	
i,j	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	

i	j		i	j	
1	1	$-Dq-21B+\mathcal{P}$	4	17	$20\sqrt{21}Dq/63$
1	2	$\sqrt{5}Dq$	4	18	$\sqrt{15}Dq/3$
1	3	$2\sqrt{5}Dq$	4	21	$\mathcal{P}/3$
1	4	$\sqrt{2}\mathcal{P}$	4	22	$-\sqrt{11}\mathcal{P}/3$
1	5	$-\sqrt{2}\mathcal{P}$	5	5	$-8B+4C+3Dq/2-\mathcal{P}/4$
2	2	$-21B+3Dq$	5	6	$\sqrt{105}Dq/7$
2	3	$-2Dq$	5	7	$3\sqrt{70}Dq/14$
2	6	$\sqrt{42}\mathcal{P}/6$	5	8	$-5\sqrt{10}Dq/3$
2	18	$\sqrt{6}\mathcal{P}/3$	5	9	$\sqrt{35}Dq/42$
2	19	$-\sqrt{6}\mathcal{P}/3$	5	10	$-15\sqrt{33}Dq/22$
3	3	$-21B-5\mathcal{P}/4$	5	11	$\sqrt{105}Dq/14$
3	7	$\sqrt{7}\mathcal{P}/4$	5	12	$3\sqrt{3}Dq/2$
3	8	$2\mathcal{P}$	5	13	$-3\sqrt{22}Dq/22$
3	9	$-\sqrt{14}\mathcal{P}/4$	5	14	$-\sqrt{105}Dq/63$
4	4	$-2B+7C-Dq+\mathcal{P}/2$	5	15	$-\sqrt{3}Dq/3$
4	5	$12B-\mathcal{P}/2$	5	16	$\sqrt{3}Dq/6+5\sqrt{3}\mathcal{P}/12$
4	6	$4\sqrt{105}Dq/21$	5	17	$-5\sqrt{21}Dq/126$
4	7	$2\sqrt{70}Dq/7$	5	19	$-\sqrt{15}Dq/2$
4	8	$\sqrt{10}Dq/3$	5	21	$-5\mathcal{P}/3$
4	9	$-10\sqrt{35}Dq/21$	5	22	$\sqrt{11}\mathcal{P}/6$
4	10	$10\sqrt{33}Dq/11$	6	6	$-5B+4C-22Dq/21-\mathcal{P}/6$
4	11	$-2\sqrt{105}Dq/21$	6	7	$22\sqrt{6}Dq/21$
4	12	$-2\sqrt{3}Dq$	6	10	$20\sqrt{385}Dq/231$
4	13	$2\sqrt{22}Dq/11$	6	11	$-4Dq/3$
4	14	$8\sqrt{105}Dq/63$	6	12	$4\sqrt{35}Dq/15$
4	15	$8\sqrt{3}Dq/3$	6	13	$2\sqrt{2310}Dq/165$
4	16	$-4\sqrt{3}Dq/3-5\sqrt{3}\mathcal{P}/6$	6	14	$-12Dq/7$

i	j		i	j	
6	15	$12\sqrt{35}D_q/35$	9	9	$-3B+4C-\mathcal{Y}/3$
6	16	$9\sqrt{35}D_q/35$	9	11	$2\sqrt{3}D_q/3$
6	17	$3\sqrt{5}D_q/7$	9	12	$2\sqrt{105}D_q/35$
6	18	$20\sqrt{7}D_q/21-10\sqrt{7}\mathcal{Y}/21$	9	13	$4\sqrt{770}D_q/105$
6	19	$5\sqrt{7}D_q/7-2\sqrt{7}\mathcal{Y}/21$	9	14	$17\sqrt{3}D_q/9$
6	23	$2\sqrt{105}\mathcal{Y}/21$	9	15	$17\sqrt{105}D_q/105$
7	7	$-5B+4C+\mathcal{Y}/4$	9	16	$-17\sqrt{105}D_q/210$
7	9	$-3\sqrt{2}\mathcal{Y}/4$	9	17	$17\sqrt{15}D_q/18$
7	11	$-2\sqrt{6}D_q/3$	9	18	$10\sqrt{21}D_q/21$
7	12	$-2\sqrt{210}D_q/35$	9	19	$-\sqrt{21}D_q/42$
7	13	$4\sqrt{385}D_q/35$	10	10	$-17B+4C-128D_q/33+\mathcal{Y}/2$
7	14	$\sqrt{6}D_q/3$	10	11	$-4\sqrt{385}D_q/33$
7	15	$\sqrt{210}D_q/35$	10	12	$4\sqrt{11}D_q/33$
7	16	$-11\sqrt{210}D_q/70$	10	13	$4\sqrt{6}D_q/11$
7	17	$-11\sqrt{30}D_q/42$	10	14	$-\sqrt{385}D_q/11$
7	18	$10\sqrt{42}D_q/21$	10	15	$\sqrt{11}D_q/11$
7	19	$5\sqrt{42}D_q/14$	10	16	$9\sqrt{11}D_q/22$
8	8	$-7B+7C-\mathcal{Y}/6$	10	17	$-5\sqrt{77}D_q/154$
8	9	$4\sqrt{14}B+\sqrt{14}\mathcal{Y}/3$	10	18	$-10\sqrt{55}D_q/33$
8	11	$-2\sqrt{42}D_q/3$	10	19	$5\sqrt{55}D_q/22$
8	12	$-2\sqrt{30}D_q/5$	10	20	$\sqrt{6}\mathcal{Y}/2$
8	13	$-8\sqrt{55}D_q/15$	11	11	$-17B+4C+8D_q/3-\mathcal{Y}/10$
8	14	$-2\sqrt{42}D_q/9$	11	12	$8\sqrt{35}D_q/21$
8	15	$-2\sqrt{30}D_q/15$	11	13	$4\sqrt{2310}D_q/231$
8	16	$\sqrt{30}D_q/15$	11	14	$-D_q-6\mathcal{Y}/5$
8	17	$-\sqrt{210}D_q/9$	11	15	$-\sqrt{35}D_q/7$
8	18	$-\sqrt{6}D_q/3$	11	16	$\sqrt{35}D_q/14$
8	19	$5\sqrt{6}D_q/3$	11	17	$-\sqrt{5}D_q/2$

i	j		i	j	
11	18	$-22\sqrt{7}D_q/21$	15	18	$8\sqrt{5}D_q/5$
11	19	$11\sqrt{7}D_q/14$	15	19	$-\sqrt{5}D_q/5$
12	12	$-17B+4C-8D_q/3-\mathcal{Y}/10$	16	16	$4C-12B-3D_q/2-3\mathcal{Y}/20$
12	13	$4\sqrt{66}D_q/11$	16	17	$13D_q/\sqrt{7}/14$
12	14	$-\sqrt{35}D_q/7$	16	18	$-4\sqrt{5}D_q/5$
12	15	$D_q-6\mathcal{Y}/5$	16	19	$\sqrt{5}D_q/10$
12	16	$3D_q/2$	16	21	$\sqrt{3}\mathcal{Y}/3$
12	17	$\sqrt{7}D_q/2$	16	22	$\sqrt{33}\mathcal{Y}/6$
12	18	$22\sqrt{5}D_q/15$	17	17	$-12B+4C-39D_q/14-3\mathcal{Y}/4$
12	19	$-11\sqrt{5}D_q/10$	17	18	$-4\sqrt{35}D_q/7-3\sqrt{35}\mathcal{Y}/14$
13	13	$-17B+4C+28D_q/11-3\mathcal{Y}/5$	17	19	$\sqrt{35}D_q/14+3\sqrt{35}\mathcal{Y}/28$
13	14	$-2\sqrt{2310}D_q/693$	17	23	$3\sqrt{21}\mathcal{Y}/14$
13	15	$-2\sqrt{66}D_q/33$	18	18	$-2B+7C-D_q/3-\mathcal{Y}/6$
13	16	$-7\sqrt{66}D_q/66-2\sqrt{66}\mathcal{Y}/15$	18	19	$12B+\mathcal{Y}/6$
13	17	$-13\sqrt{462}D_q/198$	18	23	$\sqrt{15}\mathcal{Y}/3$
13	18	$26\sqrt{330}D_q/165$	19	19	$-8B+4C+D_q/2+\mathcal{Y}/12$
13	19	$-13\sqrt{330}D_q/110$	19	23	$\sqrt{15}\mathcal{Y}/6$
13	21	$\sqrt{22}\mathcal{Y}/3$	20	20	$-15B+6C+64D_q/11$
13	22	$-2\sqrt{2}\mathcal{Y}/3$	20	21	$20\sqrt{22}D_q/11$
14	14	$-12B+4C-3D_q+3\mathcal{Y}/5$	20	22	$-2\sqrt{2}D_q/11$
14	15	$-3\sqrt{35}D_q/7$	20	23	$-5\sqrt{22}D_q/11$
14	16	$-\sqrt{35}D_q/7$	21	21	$-6B+9C+2D_q/3$
14	17	$3\sqrt{5}D_q/7$	21	22	$4\sqrt{11}B-40\sqrt{11}D_q/33$
14	18	$-8\sqrt{7}D_q/7$	22	22	$-4B+6C+17D_q/33$
14	19	$\sqrt{7}D_q/7$	22	23	$-15\sqrt{11}D_q/11$
15	15	$-12B+4C+3D_q+3\mathcal{Y}/5$	23	23	$6C-D_q$
15	16	$-3D_q$			
15	17	$-3\sqrt{7}D_q/7$			

Tab. AII.e: Nichtverschwindende Matrixelemente über die
Funktionen $|\nu SL, J \Gamma_5\rangle$.

Γ_5	5D_4	5D_3	5D_2	3F_4	3F_4	3F_3	3F_3	3D_3	3F_2	3F_2	3D_2	3P_2	3P_2	3H_6
i,j	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Γ_5	3H_6	3H_5	3H_4	3G_5	3G_4	3G_3	1D_2	1D_2	1F_3	1G_4	1G_4	1I_6	1I_6	
i,j	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	

i	j		i	j	
1	1	$-21B+13Dq/7+\mathcal{Y}$	4	9	$-2\sqrt{5}Dq/7$
1	2	$5\sqrt{21}Dq/7$	4	11	$-10\sqrt{2}Dq/7$
1	3	$-10\sqrt{3}Dq/7$	4	12	$-\sqrt{70}Dq/21$
1	4	$\sqrt{2}\mathcal{Y}$	4	13	$10\sqrt{5}Dq/21$
1	5	$-\sqrt{2}\mathcal{Y}$	4	14	$-5\sqrt{770}Dq/77$
2	2	$-Dq-21B$	4	15	$5\sqrt{14}Dq/7$
2	3	$10\sqrt{7}Dq/7$	4	16	$2\sqrt{7}Dq/7$
2	6	$\sqrt{6}\mathcal{Y}/3$	4	17	$-26\sqrt{22}Dq/77$
2	7	$-\sqrt{6}\mathcal{Y}/3$	4	18	$-8\sqrt{7}Dq/21$
2	8	$\sqrt{42}\mathcal{Y}/6$	4	19	$52\sqrt{3}Dq/21-5\sqrt{3}\mathcal{Y}/6$
3	3	$-21B+8Dq/7-3\mathcal{Y}/4$	4	20	$20\sqrt{5}Dq/21$
3	9	$\sqrt{30}\mathcal{Y}/15$	4	24	$-\sqrt{11}\mathcal{Y}/3$
3	10	$-\sqrt{30}\mathcal{Y}/15$	4	25	$\mathcal{Y}/3$
3	11	$7\sqrt{3}\mathcal{Y}/12$	5	5	$-8B+4C-39Dq/14-\mathcal{Y}/4$
3	12	$2\sqrt{105}\mathcal{Y}/15$	5	7	$-15\sqrt{7}Dq/14$
3	13	$-7\sqrt{30}\mathcal{Y}/60$	5	8	$15Dq/7$
4	4	$-2B+7C+13Dq/7+\mathcal{Y}/2$	5	10	$3\sqrt{5}Dq/7$
4	5	$12B-\mathcal{Y}/2$	5	11	$-15\sqrt{2}Dq/14$
4	6	$5\sqrt{7}Dq/7$	5	12	$5\sqrt{70}Dq/21$
4	8	$20Dq/7$	5	13	$-\sqrt{5}Dq/42$

i	j		i	j	
5	14	$15\sqrt{770}D_q/308$	7	11	$5\sqrt{14}D_q/42$
5	15	$-15\sqrt{14}D_q/28$	7	12	$-5\sqrt{10}D_q/3$
5	16	$-3\sqrt{7}D_q/14$	7	13	$\sqrt{35}D_q/42$
5	17	$39\sqrt{22}D_q/154$	7	14	$-23\sqrt{110}D_q/132$
5	18	$\sqrt{7}D_q/21$	7	15	$5\sqrt{2}D_q/4$
5	19	$-13\sqrt{3}D_q/42+5\sqrt{3}Y/12$	7	16	$-11D_q/6$
5	20	$-5\sqrt{5}D_q/42$	7	17	$-39\sqrt{154}D_q/154$
5	24	$\sqrt{11}Y/6$	7	18	$-D_q/3$
5	25	$-5Y/3$	7	19	$\sqrt{21}D_q/14$
6	6	$-2B+7C+D_q/9-Y/6$	7	20	$-\sqrt{35}D_q/42+3\sqrt{35}Y/28$
6	7	$12B+Y/6$	7	23	$\sqrt{15}Y/6$
6	8	$-20\sqrt{7}D_q/63-10\sqrt{7}Y/21$	8	8	$-5B+4C+22D_q/63-Y/6$
6	9	$-22\sqrt{35}D_q/63$	8	9	$80\sqrt{5}D_q/63$
6	11	$10\sqrt{14}D_q/63$	8	10	$20\sqrt{5}D_q/21$
6	12	$\sqrt{10}D_q/3$	8	11	$-110\sqrt{2}D_q/63$
6	13	$-10\sqrt{35}D_q/21$	8	14	$-46\sqrt{770}D_q/693$
6	14	$23\sqrt{110}D_q/99$	8	15	$10\sqrt{14}D_q/21$
6	15	$-5\sqrt{2}D_q/3$	8	16	$4\sqrt{7}D_q/9$
6	16	$22D_q/9$	8	17	$2\sqrt{22}D_q/11$
6	17	$26\sqrt{154}D_q/77$	8	18	$4\sqrt{7}D_q/7$
6	18	$8D_q/3$	8	19	$9\sqrt{3}D_q/7$
6	19	$-4\sqrt{21}D_q/7$	8	20	$-\sqrt{5}D_q/7$
6	20	$4\sqrt{35}D_q/21-3\sqrt{35}Y/14$	8	23	$2\sqrt{105}Y/21$
6	23	$\sqrt{15}Y/3$	9	9	$-2B+7C+44D_q/63-2Y/3$
7	7	$-8B+4C-D_q/6+Y/12$	9	10	$12B+2Y/3$
7	8	$-5\sqrt{7}D_q/21-2\sqrt{7}Y/21$	9	11	$-40\sqrt{10}D_q/63-\sqrt{10}Y/3$
7	10	$11\sqrt{35}D_q/21$	9	12	$4\sqrt{14}D_q/21$

i	j		i	j	
9	13	$-40D_q/21$	11	16	$-32\sqrt{14}D_q/63$
9	14	$26\sqrt{154}D_q/693$	11	17	$4\sqrt{11}D_q/11$
9	15	$2\sqrt{70}D_q/21$	11	18	$4\sqrt{14}D_q/7$
9	16	$208\sqrt{35}D_q/315$	11	19	$3\sqrt{6}D_q/14$
9	17	$104\sqrt{110}D_q/385$	11	20	$-11\sqrt{10}D_q/14$
9	18	$32\sqrt{35}D_q/105$	11	21	$2\sqrt{6}\mathcal{Y}/3$
9	19	$24\sqrt{15}D_q/35$	11	22	$-\sqrt{3}\mathcal{Y}/3$
9	20	$88D_q/21$	12	12	$-7B+7C+I^2/6$
9	21	$-2\sqrt{15}\mathcal{Y}/15$	12	13	$4\sqrt{14}B-\sqrt{14}\mathcal{Y}/3$
9	22	$-\sqrt{30}\mathcal{Y}/15$	12	14	$-26\sqrt{11}D_q/33$
10	10	$-8B+4C-22D_q/21+\mathcal{Y}/3$	12	15	$-2\sqrt{5}D_q$
10	11	$-10\sqrt{10}D_q/21-\sqrt{10}\mathcal{Y}/15$	12	16	$16\sqrt{10}D_q/15$
10	12	$-20\sqrt{14}D_q/21$	12	17	$-8\sqrt{385}D_q/165$
10	13	$2D_q/21$	12	18	$-8\sqrt{10}D_q/15$
10	14	$-13\sqrt{154}D_q/462$	12	19	$\sqrt{210}D_q/15$
10	15	$-\sqrt{70}D_q/14$	12	20	$-\sqrt{14}D_q/3$
10	16	$-52\sqrt{35}D_q/105$	12	21	$\sqrt{210}\mathcal{Y}/30$
10	17	$-78\sqrt{110}D_q/385$	12	22	$-2\sqrt{105}\mathcal{Y}/15$
10	18	$-4\sqrt{35}D_q/105$	13	13	$-3B+4C+\mathcal{Y}/3$
10	19	$-3\sqrt{15}D_q/35$	13	14	$13\sqrt{154}D_q/231$
10	20	$-11D_q/21$	13	15	$\sqrt{70}D_q/7$
10	21	$-4\sqrt{15}\mathcal{Y}/15$	13	16	$-16\sqrt{35}D_q/105$
10	22	$4\sqrt{30}\mathcal{Y}/15$	13	17	$4\sqrt{110}D_q/165$
11	11	$-5B+4C-88D_q/63+\mathcal{Y}/12$	13	18	$68\sqrt{35}D_q/105$
11	13	$-9\sqrt{10}\mathcal{Y}/20$	13	19	$-17\sqrt{15}D_q/30$
11	14	$-26\sqrt{385}D_q/693$	13	20	$17D_q/6$
11	15	$-10\sqrt{7}D_q/21$	13	21	$-2\sqrt{15}\mathcal{Y}/15$

i	j		i	j	
13	22	$-\sqrt{30}f/30$	18	19	$\sqrt{21}D_q/7$
14	14	$-17B+4C-236D_q/99+\mathcal{Y}/2$	18	20	$-\sqrt{35}D_q/7$
14	15	$4\sqrt{55}D_q/33$	19	19	$-12B+4C+39D_q/14-3\mathcal{Y}/20$
14	16	$-34\sqrt{110}D_q/99$	19	20	$13\sqrt{15}D_q/14$
14	17	$-4\sqrt{35}D_q/77$	19	24	$\sqrt{33}\mathcal{Y}/6$
14	18	$-17\sqrt{110}D_q/66$	19	25	$\sqrt{3}\mathcal{Y}/3$
14	19	$-3\sqrt{2310}D_q/308$	20	20	$-12B+4C+13D_q/14-3\mathcal{Y}/4$
14	20	$23\sqrt{154}D_q/924$	20	23	$3\sqrt{21}\mathcal{Y}/14$
14	27	$\sqrt{6}\mathcal{Y}/2$	21	21	$15B+9C-16D_q/21$
15	15	$-17B+4C+4D_q+\mathcal{Y}/2$	21	22	$12\sqrt{2}B-40\sqrt{2}D_q/21$
15	16	$-2\sqrt{2}D_q/3$	21	23	$-4\sqrt{35}D_q/3$
15	17	$4\sqrt{77}D_q/77$	21	24	$20\sqrt{33}D_q/231$
15	18	$-\sqrt{2}D_q/2$	21	25	$20\sqrt{3}D_q/21$
15	19	$3\sqrt{42}D_q/28$	21	26	$-10\sqrt{7}D_q/7$
15	20	$-\sqrt{70}D_q/28$	21	27	$-26\sqrt{385}D_q/231$
15	26	$\sqrt{6}\mathcal{Y}/2$	22	22	$3B+6C+64D_q/21$
16	16	$-17B+4C+16D_q/9-\mathcal{Y}/10$	22	23	$-\sqrt{70}D_q/21$
16	17	$-4\sqrt{154}D_q/77$	22	24	$-65\sqrt{66}D_q/231$
16	18	$-2D_q/3-6\mathcal{Y}/5$	22	25	$-20\sqrt{6}D_q/21$
16	19	$-\sqrt{21}D_q/14$	22	26	$5\sqrt{14}D_q/7$
16	20	$\sqrt{35}D_q/6$	22	27	$13\sqrt{770}D_q/231$
17	17	$-17B+4C-52D_q/11-3\mathcal{Y}/5$	23	23	$6C+D_q/3$
17	18	$2\sqrt{154}D_q/231$	23	24	$-15\sqrt{1155}D_q/77$
17	19	$13\sqrt{66}D_q/66-2\sqrt{66}\mathcal{Y}/15$	23	26	$-\sqrt{5}D_q$
17	20	$-13\sqrt{110}D_q/66$	23	27	$23\sqrt{11}D_q/33$
17	24	$-2\sqrt{2}\mathcal{Y}/3$	24	24	$-4B+6C-221D_q/231$
17	25	$\sqrt{22}\mathcal{Y}/3$	24	25	$4\sqrt{11}B+520\sqrt{11}D_q/231$
18	18	$-12B+4C-2D_q+3\mathcal{Y}/5$	24	26	$-25\sqrt{231}D_q/231$

i	j	
24	27	$25\sqrt{105}D_q/231$
25	25	$-6B+9C-26D_q/21$
25	26	$20\sqrt{21}D_q/21$
25	27	$-20\sqrt{1155}D_q/231$
26	26	$-15B+6C-6D_q$
26	27	$-2\sqrt{55}D_q/11$
27	27	$-15B+6C+118D_q/33$

Anhang III

Die folgenden Tabellen enthalten die Matrixelemente des Operators des magnetischen Moments ($kL_z + 2S_z$) über die nach Griffith⁷⁾ gebildeten Spin-Bahn-Funktionen des starken Feldes. Dabei stehen i bzw. j für die i-te bzw. j-te Basisfunktion der Spin-Bahn-Matrizen von Schroeder¹⁵⁾. Die von Schroeder abweichenden 5T_2 -Zustände wurden wie in Anhang I charakterisiert.

Tab. AIIIa: Nichtverschwindende Matrixelemente des Operators
des magnetischen Moments über die Funktionen i
und j der irreduziblen Darstellungen Γ_{50} und Γ_2 .

i	j		i	j		i	j	
1	2	$\sqrt{3}k/3$	11	4	$\sqrt{2}k$	21	6	$\sqrt{6}(4-k)/6$
1	3	k	11	7	$-\sqrt{2}k$	21	8	$2\sqrt{3}k/3$
2	4	$-2k$	12	7	$\sqrt{6}k/3$	22	4	$\sqrt{2}k$
3	1	$2\sqrt{2}$	13	1	$-2\sqrt{5}k/5$	23	4	$\sqrt{2}k$
4	2	$\sqrt{6}k/3$	14	1	$-\sqrt{30}k/5$	23	7	$-\sqrt{2}k$
4	5	$2k/3$	15	3	$2\sqrt{2}k/3$	24	4	$\sqrt{2}k$
4	6	$-\sqrt{2}k/3$	15	8	$2k/3$	25	5	$-\sqrt{2}k$
5	5	$2k/3$	16	3	$-2k/3$	25	8	$-\sqrt{2}k/2$
5	6	$2\sqrt{2}k/3$	16	8	$2\sqrt{2}k/3$	26	5	$\sqrt{6}k/3$
6	2	$-\sqrt{6}k/3$	17	2	$-\sqrt{6}k/6$	26	6	$2\sqrt{3}k/3$
6	5	$2k/3$	17	3	$\sqrt{2}k/2$	26	8	$\sqrt{6}(4-k)/6$
6	6	$-\sqrt{2}k/3$	17	8	k	27	7	$-2\sqrt{3}k/3$
7	2	$\sqrt{2}k/2$	18	2	$\sqrt{6}k/3$			
7	5	$-\sqrt{3}k/3$	18	6	$-\sqrt{2}k/2$			
7	6	$-\sqrt{6}k/3$	19	2	$\sqrt{2}k/2$			
8	3	$-\sqrt{2}k/2$	19	3	$\sqrt{6}k/6$			
8	5	k	19	8	$-\sqrt{3}k/3$			
9	2	$\sqrt{6}(4+k)/6$	20	2	$-k$			
9	5	$-k$	20	3	$-\sqrt{3}k/3$			
10	3	$\sqrt{6}(4-k)/6$	20	5	$\sqrt{6}(2+k)/3$			
10	5	$-\sqrt{3}k/3$	20	8	$\sqrt{6}k/3$			
10	6	$-\sqrt{6}k/3$	21	3	$-\sqrt{6}k/3$			

Tab.AIIIIb : Nichtverschwindende Matrixelemente des Operators
des magnetischen Moments über die Funktionen i und
 j der irreduziblen Darstellungen Γ_1 und Γ_4^0 .

i	j		i	j		i	j	
1	1	$-\sqrt{6}(2+k)/3$	5	15	$\sqrt{6}k/6$	9	19	$\sqrt{2}k/2$
1	3	$-2k/3$	5	16	$-\sqrt{6}k/3$	9	21	$2\sqrt{3}k/3$
1	4	$-4k/3$	5	17	$-\sqrt{2}k/2$	10	3	$-\sqrt{6}k/3$
1	5	$-2k/3$	5	18	$-k$	10	5	$\sqrt{6}k/3$
1	6	$-k$	6	10	$\sqrt{2}k$	10	6	$\sqrt{6}k/6$
1	7	$\sqrt{3}k/3$	6	20	$-\sqrt{2}k$	10	7	$-\sqrt{2}k/2$
1	8	$-3k/3$	7	2	$-2\sqrt{3}k/3$	10	8	$-\sqrt{2}k/2$
1	9	$-k$	7	12	$-\sqrt{2}(2+k)/3$	10	9	$-\sqrt{6}k/6$
2	11	$-4\sqrt{3}k/3$	7	13	$2(4-k)/3$	10	14	$2\sqrt{3}k/3$
3	2	$2\sqrt{2}$	8	3	$\sqrt{2}k/3$	10	17	$\sqrt{6}(k-2)/3$
3	12	$2\sqrt{3}k/3$	8	4	$2\sqrt{2}k/3$	10	21	k
3	13	$-\sqrt{6}k/3$	8	5	$\sqrt{2}k/3$	10	22	$\sqrt{3}k/3$
4	1	$-k$	8	6	$\sqrt{2}k/2$	11	11	$2\sqrt{6}k/3$
4	3	$\sqrt{6}k/3$	8	7	$\sqrt{6}k/6$	11	23	$-2\sqrt{3}k/3$
4	5	$-\sqrt{6}k/3$	8	8	$\sqrt{6}k/6$	12	10	$\sqrt{2}k$
4	6	$-\sqrt{6}(4+k)/6$	8	9	$-\sqrt{2}k/2$	12	11	$-\sqrt{6}k/3$
4	8	$-\sqrt{2}k/2$	8	15	$-\sqrt{6}(2+k)/3$	12	20	$-\sqrt{2}k$
4	14	$-2\sqrt{3}k/3$	8	21	$\sqrt{3}k/3$	12	23	$2\sqrt{3}k/3$
4	15	$\sqrt{2}k/2$	8	22	$-k$	13	15	$\sqrt{3}k/3$
4	17	$\sqrt{6}k/6$	9	3	$\sqrt{2}k/3$	13	16	$2\sqrt{3}k/3$
4	18	$\sqrt{3}k/3$	9	4	$2\sqrt{2}k/3$	13	17	k
4	19	$\sqrt{6}k/3$	9	5	$\sqrt{2}k/3$	13	18	$\sqrt{2}k$
5	1	$\sqrt{3}k/3$	9	7	$-\sqrt{6}k/3$	13	21	$\sqrt{6}(k-4)/6$
5	7	$\sqrt{6}(k-4)/6$	9	8	$-\sqrt{6}k/3$	13	22	$\sqrt{2}k/2$
5	9	$\sqrt{2}k/2$	9	16	$\sqrt{6}(k-4)/6$	14	23	$2\sqrt{2}k$

Tab. AIII.c: Nichtverschwindende Matrixelemente des Operators
des magnetischen Moments über die Funktionen i
und j der irreduziblen Darstellungen Γ_4^0 und Γ_3^0

i	j		i	j		i	j	
1	1	$\sqrt{3}(2+k)/3$	6	6	$-\sqrt{3}k/2$	9	10	$k/2$
1	4	$\sqrt{2}k/2$	6	10	$-k/2$	9	12	$\sqrt{3}k/6$
1	5	$-\sqrt{6}k/6$	6	12	$-\sqrt{3}k/6$	9	13	$-\sqrt{2}k/2$
1	6	$-\sqrt{2}k/2$	6	13	$\sqrt{2}k/2$	9	14	$-k$
1	7	$-\sqrt{6}k/2$	6	14	k	10	8	$-\sqrt{2}k$
2	3	$2\sqrt{2}$	7	1	$-\sqrt{6}k/6$	10	17	$\sqrt{2}k$
2	9	$-2\sqrt{6}k/3$	7	5	$\sqrt{3}(4-k)/6$	11	2	$-2\sqrt{6}k/3$
3	1	$-2\sqrt{2}k/3$	7	7	$\sqrt{3}k/2$	11	15	$-\sqrt{3}k/3$
3	4	$2\sqrt{3}k/3$	7	10	$-\sqrt{3}k/6$	11	16	$2\sqrt{6}k/3$
3	10	$2k/3$	7	11	$\sqrt{3}k/3$	11	17	$\sqrt{6}k/3$
3	11	$2k/3$	7	12	$k/2$	12	3	$2\sqrt{3}k/3$
3	12	$-2\sqrt{3}k/3$	7	13	$-\sqrt{6}k/2$	12	9	$(k-10)/3$
4	1	$-4\sqrt{2}k/3$	8	1	$\sqrt{6}k/6$	13	3	$-\sqrt{6}k/3$
4	10	$4k/3$	8	4	$k/2$	13	9	$\sqrt{2}(2+k)/3$
4	11	$4k/3$	8	6	$(k-4)/2$	14	4	$-2\sqrt{6}k/3$
5	1	$-2\sqrt{2}k/3$	8	10	$-\sqrt{3}k/6$	14	12	$2\sqrt{6}k/3$
5	4	$-2\sqrt{3}k/3$	8	11	$\sqrt{3}k/3$	15	4	$-k/2$
5	10	$2k/3$	8	12	$k/2$	15	5	$-\sqrt{3}k/6$
5	11	$2k/3$	8	13	$-\sqrt{6}k/2$	15	6	$k/2$
5	12	$2\sqrt{3}k/3$	9	1	$\sqrt{2}k/2$	15	7	$-\sqrt{3}k/2$
6	1	$\sqrt{2}k/2$	9	5	$-k/2$	15	10	$\sqrt{3}(2+k)/3$
6	4	$\sqrt{3}(4+k)/6$	9	7	$-(4+k)/2$	15	18	$-\sqrt{6}k/6$

i	j		i	j	
15	19	$-\sqrt{6}k/2$	21	10	$-\sqrt{6}k/6$
16	5	$\sqrt{3}k/3$	21	11	$-\sqrt{6}k/3$
16	6	$-k$	21	12	$-\sqrt{2}k/2$
16	11	$\sqrt{3}(4-k)/6$	21	13	$\sqrt{3}k$
16	14	$\sqrt{3}k/2$	21	18	$\sqrt{3}(4-k)/6$
16	18	$-\sqrt{6}k/3$	21	19	$\sqrt{3}k/2$
17	4	$-\sqrt{3}k/6$	22	10	$\sqrt{2}k/2$
17	5	$k/2$	22	12	$-\sqrt{6}k/6$
17	6	$-\sqrt{3}k/2$	22	13	k
17	7	$-k/2$	22	14	$\sqrt{2}k$
17	12	$\sqrt{3}(2-k)/3$	22	18	$-k/2$
17	18	$-\sqrt{2}k/2$	22	19	$-(4+k)/2$
17	19	$\sqrt{2}k/2$	23	15	$-2\sqrt{6}k/3$
18	4	$-\sqrt{6}k/6$	23	16	$2\sqrt{3}k/3$
18	5	$\sqrt{2}k/2$	23	17	$-2\sqrt{3}k/3$
18	6	$-\sqrt{6}k/2$			
18	7	$-\sqrt{2}k/2$			
18	13	$-2+k$			
18	16	$-k$			
18	19	k			
19	4	$-\sqrt{3}k/3$			
19	7	$-k$			
19	11	$-k/2$			
19	14	$-(4+k)/2$			
19	19	$\sqrt{2}k$			
20	8	$\sqrt{2}k$			

Tab. AIII.d: Nichtverschwindende Matrixelemente des Operators
des magnetischen Moments über die Funktionen i
und j der irreduziblen Darstellungen Γ_5^0 und Γ_3^1 .

i	j		i	j		i	j	
1	1	$2-k$	7	13	$\sqrt{6}k/6$	10	13	$\sqrt{6}k/6$
1	4	$-\sqrt{6}k/2$	7	14	$\sqrt{3}k/3$	10	14	$\sqrt{3}k/3$
1	5	$\sqrt{2}k/2$	8	1	$\sqrt{2}k/2$	11	2	$2\sqrt{2}k$
1	6	$-\sqrt{6}k/6$	8	5	$(2+k/2)$	11	8	$-\sqrt{2}k$
1	7	$-\sqrt{2}k/2$	8	7	$k/2$	11	15	$-2k$
2	2	$-2k$	8	10	$k/2$	11	17	$-\sqrt{2}k$
2	8	$2k$	8	11	$-k$	12	16	$2k$
3	3	$2\sqrt{2}$	8	12	$-\sqrt{3}k/2$	12	17	$-\sqrt{6}k/3$
4	6	$2\sqrt{3}k/3$	8	13	$-\sqrt{2}k/2$	13	3	$2\sqrt{5}k/5$
4	13	$2\sqrt{2}k/3$	9	1	$\sqrt{2}k/2$	13	9	$-\sqrt{15}(2+k)/5$
4	14	$-2k/3$	9	4	$\sqrt{3}k/2$	14	3	$\sqrt{30}k/5$
5	13	$2\sqrt{2}k/3$	9	6	$-\sqrt{3}(4+k)/6$	14	9	$\sqrt{10}(2+k)/5$
5	14	$4k/3$	9	10	$-k/2$	15	7	$4k/3$
6	6	$-2\sqrt{3}k/3$	9	11	k	15	19	$2\sqrt{2}k/3$
6	13	$2\sqrt{2}k/3$	9	12	$\sqrt{3}k/2$	16	7	$-2\sqrt{2}k/3$
6	14	$-2k/3$	9	13	$\sqrt{2}k/2$	16	19	$4k/3$
7	1	$-\sqrt{6}k/2$	10	1	$\sqrt{6}k/2$	17	4	$\sqrt{3}k/2$
7	4	$(4-k)/2$	10	5	$-\sqrt{3}k/2$	17	5	$k/2$
7	6	$-k/2$	10	7	$\sqrt{3}(k-4)/6$	17	6	$\sqrt{3}k/6$
7	10	$\sqrt{3}k/2$	10	10	$\sqrt{3}k/2$	17	7	$-k/2$
7	12	$k/2$	10	12	$k/2$	17	10	$2-k$

i	j	i	j
17	18	22	8
17	19	23	8
18	5	23	17
18	6	24	8
18	11	24	15
18	14	25	10
18	18	25	11
19	4	25	12
19	5	25	13
19	6	25	18
19	7	25	19
19	12	26	10
19	18	26	12
19	19	26	13
20	4	26	14
20	5	26	18
20	6	26	19
20	7	27	16
20	13	27	17
20	18		
20	19		
21	4		
21	7		
21	11		
21	14		
21	19		

$\sqrt{2}k/2$

$-\sqrt{2}k/2$

$-k$

$-\sqrt{3}k/3$

$2+k/2$

$k/2$

$\sqrt{2}k$

$k/2$

$-\sqrt{3}k/2$

$-k/2$

$-\sqrt{3}k/6$

$2+k$

$\sqrt{6}k/2$

$\sqrt{6}k/6$

$-\sqrt{2}k/2$

$\sqrt{6}k/2$

$\sqrt{2}k/2$

$\sqrt{6}k/6$

$-\sqrt{3}(2+k)/3$

$-\sqrt{3}k$

$-\sqrt{3}k/3$

$-k$

$\sqrt{3}k/3$

$-\sqrt{3}k/2$

$-\sqrt{3}(4-k)/6$

$-\sqrt{6}k/3$

$\sqrt{2}k$

$-\sqrt{2}k$

$-\sqrt{2}k$

$-\sqrt{2}k$

$-2k$

$\sqrt{2}k/2$

$\sqrt{2}k$

$\sqrt{6}k/2$

k

$2+k/2$

$k/2$

$\sqrt{6}k/2$

$-\sqrt{2}k/2$

$-\sqrt{3}k/3$

$-\sqrt{6}k/3$

$-\sqrt{3}k/2$

$-\sqrt{3}(4-k)/6$

$2\sqrt{3}k/3$

$2\sqrt{3}k/3$

Tab. AIII.e: Nichtverschwindende Matrixelemente des Operators
des magnetischen Moments über die Funktionen i
und j der irreduziblen Darstellungen $\Gamma_{4\pm 1}$ und $\Gamma_{4\pm 1}$.
Da diese Matrix symmetrisch ist, sind die Tabellen
entsprechend zu ergänzen.

i	j		i	j		i	j	
1	1	$1-k/2$	4	19	k	7	17	$-\sqrt{3}k/4$
1	3	$-\sqrt{6}k/3$	5	5	-1	7	18	$\sqrt{6}k/4$
1	4	$\sqrt{6}k/3$	5	6	$k/2$	8	8	$-1+k/4$
1	5	$\sqrt{6}k/6$	5	8	$-\sqrt{3}k/2$	8	15	$-k/4$
1	6	$-\sqrt{6}k/4$	5	15	$-\sqrt{3}k/6$	8	16	$k/2$
1	7	$\sqrt{2}k/4$	5	16	$-\sqrt{3}k/6$	8	17	$\sqrt{3}k/4$
1	8	$\sqrt{2}k/4$	5	17	$-k/2$	8	18	$-\sqrt{6}k/4$
1	9	$\sqrt{6}k/4$	5	18	$\sqrt{2}k/2$	9	9	$-1-k/4$
2	2	1	5	19	$-k/2$	9	14	$-\sqrt{2}k/2$
2	12	$\sqrt{6}k/6$	6	6	$1-k/4$	9	15	$\sqrt{3}k/4$
2	13	$\sqrt{3}k/3$	6	8	$\sqrt{3}k/4$	9	17	$k/4$
3	3	2	6	14	$\sqrt{2}k/2$	9	18	$-\sqrt{2}k/4$
3	6	k	6	15	$\sqrt{3}k/4$	9	19	$-k/2$
3	15	$\sqrt{3}k/3$	6	17	$k/4$	10	10	$-k/2$
3	16	$\sqrt{3}k/3$	6	18	$-\sqrt{2}k/4$	10	20	$-k$
3	17	$-k$	6	19	$-k/2$	11	11	$k/2$
4	4	-1	7	7	$1+k/4$	12	12	$(k-10)/6$
4	15	$-\sqrt{3}k/3$	7	9	$-\sqrt{3}k/4$	12	13	$-\sqrt{2}(2+k)/3$
4	16	$-\sqrt{3}k/3$	7	15	$k/4$	13	13	$(4-k)/6$
4	18	$\sqrt{2}k/2$	7	16	$-k/2$	14	14	-1

i	j	
14	17	$-\sqrt{2}k/2$
14	22	k
15	15	$1-k/2$
15	21	$\sqrt{2}k/4$
15	22	$\sqrt{6}k/4$
16	16	$1+k/4$
16	19	$-\sqrt{3}k/4$
16	21	$\sqrt{2}k/2$
17	17	$1+k/2$
17	21	$\sqrt{6}k/4$
17	22	$-\sqrt{2}k/4$
18	18	$-1+k/2$
18	21	$-\sqrt{3}k/2$
18	22	$k/2$
19	19	$-1-k/4$
19	22	$\sqrt{2}k/2$
20	20	$-k/2$
21	21	$1+k/4$
21	22	$-\sqrt{3}k/4$
22	22	$-1-k/4$
23	23	$k/2$

Tab.AIII.f: Nichtverschwindende Matrixelemente des Operators
des magnetischen Moments über die Funktionen i
und j der irreduziblen Darstellungen $\Gamma_{4\pm 1}$ und $\Gamma_{5\mp 1}$.

i	j		i	j		i	j	
1	1	$-1-k/2$	5	6	$\sqrt{3}$	7	19	$-\sqrt{3}k/4$
1	5	$\sqrt{2}k$	5	7	$-k/2$	7	20	$-\sqrt{6}k/4$
1	6	$\sqrt{2}k/2$	5	9	$-\sqrt{3}k/2$	8	1	$\sqrt{2}k/4$
1	7	$-\sqrt{6}k/4$	5	17	$\sqrt{3}k/6$	8	4	k
1	8	$\sqrt{2}k/4$	5	18	$\sqrt{3}k/6$	8	6	$k/2$
1	9	$-\sqrt{2}k/4$	5	19	$k/2$	8	7	$\sqrt{3}k/4$
1	10	$-\sqrt{6}k/4$	5	20	$\sqrt{2}k/2$	8	9	$-1-k/4$
2	3	$-\sqrt{3}$	5	21	$-k/2$	8	17	$-k/4$
2	13	$-\sqrt{30}k/10$	6	1	$-\sqrt{6}k/4$	8	18	$k/2$
2	14	$\sqrt{5}k/5$	6	6	$\sqrt{3}k/2$	8	19	$\sqrt{3}k/4$
3	1	$\sqrt{6}k/3$	6	7	$-1-k/4$	8	20	$\sqrt{6}k/4$
3	7	$-k$	6	9	$-\sqrt{3}k/4$	9	1	$\sqrt{6}k/4$
3	17	$-\sqrt{3}k/3$	6	16	$\sqrt{6}k/2$	9	8	$-\sqrt{3}k/4$
3	18	$-\sqrt{3}k/3$	6	17	$\sqrt{3}k/4$	9	10	$-1+k/4$
3	19	k	6	19	$k/4$	9	15	$2\sqrt{3}k/3$
4	1	$-\sqrt{6}k/3$	6	20	$\sqrt{2}k/4$	9	16	$\sqrt{6}k/6$
4	5	$\sqrt{3}$	6	21	$k/2$	9	17	$\sqrt{3}k/4$
4	17	$\sqrt{3}k/3$	7	1	$\sqrt{2}k/4$	9	19	$k/4$
4	18	$\sqrt{3}k/3$	7	8	$-1+k/4$	9	20	$\sqrt{2}k/4$
4	20	$\sqrt{2}k/2$	7	10	$\sqrt{3}k/4$	9	21	$k/2$
4	21	k	7	17	$k/4$	10	2	$\sqrt{6}k/2$
5	1	$-\sqrt{6}k/6$	7	18	$-k/2$	10	11	$\sqrt{3}k/2$

i	j		i	j		i	j	
10	22	$-\sqrt{2}k/2$	16	6	$-k/2$	19	6	$\sqrt{3}k/6$
10	24	$-\sqrt{3}k/2$	16	8	$-k/2$	19	7	$-k/2$
11	2	$-\sqrt{2}k/2$	16	9	$-k/2$	19	10	$k/2$
11	12	$-\sqrt{3}k/2$	16	18	$-1+k/4$	19	18	$-\sqrt{3}k/4$
11	22	$-\sqrt{6}k/2$	16	21	$\sqrt{3}k/4$	19	21	$-1+k/4$
11	23	k	16	25	$\sqrt{2}k/2$	19	26	$-\sqrt{2}k/2$
11	24	$-k/2$	17	6	$-\sqrt{3}k/2$	20	12	k
12	3	$\sqrt{2}k/2$	17	7	$k/4$	20	23	$\sqrt{3}k/2$
12	13	$-\sqrt{5}(6+3)/10$	17	8	$-\sqrt{3}k/4$	20	27	$-\sqrt{2}k$
12	14	$-\sqrt{30}(2+k)/15$	17	9	$-\sqrt{3}k/4$	21	17	$\sqrt{2}k/4$
13	3	k	17	10	$-k/4$	21	18	$\sqrt{2}k/2$
13	14	$-\sqrt{15}(4-k)/6$	17	16	$-\sqrt{6}k/2$	21	19	$\sqrt{6}k/4$
14	7	$-\sqrt{2}k/2$	17	19	$-1+k/2$	21	20	$\sqrt{3}k/2$
14	10	$-\sqrt{2}k/2$	17	25	$\sqrt{6}k/4$	21	25	$-1+k/4$
14	16	$\sqrt{3}$	17	26	$\sqrt{2}k/4$	21	26	$\sqrt{3}k/4$
14	19	$\sqrt{2}k/2$	18	4	$\sqrt{6}k/3$	22	15	$\sqrt{6}k/3$
14	26	k	18	5	$-\sqrt{6}k/6$	22	16	$-\sqrt{3}k/3$
15	5	$-k$	18	6	$-\sqrt{6}k/6$	22	17	$\sqrt{6}k/4$
15	6	$-k/2$	18	7	$-\sqrt{2}k/4$	22	19	$-\sqrt{2}k/4$
15	7	$\sqrt{3}k/4$	18	8	$\sqrt{6}k/4$	22	20	$-k/2$
15	8	$k/4$	18	9	$\sqrt{6}k/4$	22	21	$-\sqrt{2}k/2$
15	9	$k/4$	18	10	$\sqrt{2}k/4$	22	25	$-\sqrt{3}k/4$
15	10	$-\sqrt{3}k/4$	18	20	$-1-k/2$	22	26	$-1+k/4$
15	17	$-1-k/2$	18	25	$-\sqrt{3}k/2$	23	22	$3\sqrt{2}k/2$
15	25	$\sqrt{2}k/4$	18	26	$-k/2$	23	23	$\sqrt{2}k$
15	26	$-\sqrt{6}k/4$	19	4	$-\sqrt{3}k/3$	23	24	$\sqrt{2}k/2$
16	5	$-k$	19	5	$-\sqrt{3}k/3$	23	27	$-\sqrt{3}k/2$

Tab.AIII.g: Nichtverschwindende Matrixelemente des Operators des magnetischen Moments über die Funktionen i und j der irreduziblen Darstellungen $\Gamma_5 \pm 1$ und $\Gamma_5 \pm 1$. Da diese Matrix symmetrisch ist, sind die Tabellen entsprechen zu ergänzen.

i	j		i	j		i	j	
1	1	$-1+k/2$	5	21	$\sqrt{3}k/3$	8	20	$\sqrt{6}k/4$
1	5	$\sqrt{2}k$	6	6	-1	9	9	$1-k/4$
1	6	$\sqrt{2}k/2$	6	7	$\sqrt{3}k/2$	9	17	$-k/4$
1	7	$\sqrt{6}k/4$	6	9	$-k/2$	9	18	$k/2$
1	8	$-\sqrt{2}k/4$	6	17	$-k/2$	9	19	$\sqrt{3}k/4$
1	9	$\sqrt{2}k/4$	6	18	$-k/2$	9	20	$\sqrt{6}k/4$
1	10	$\sqrt{6}k/4$	6	19	$-\sqrt{3}k/2$	10	10	$1+k/4$
2	2	k	6	20	$\sqrt{6}k/6$	10	15	$-2\sqrt{3}k/3$
2	11	$\sqrt{2}k/2$	6	21	$-\sqrt{3}k/6$	10	16	$-\sqrt{6}k/6$
2	12	$\sqrt{6}k/2$	7	7	$-1+k/4$	10	17	$\sqrt{3}k/4$
3	3	1	7	9	$\sqrt{3}k/4$	10	19	$k/4$
3	13	$3\sqrt{10}k/10$	7	16	$\sqrt{6}k/2$	10	20	$\sqrt{2}k/4$
3	14	$-\sqrt{15}k/5$	7	17	$-\sqrt{3}k/4$	10	21	$k/2$
4	4	2	7	19	$-k/4$	11	11	$-k/2$
4	9	$-k$	7	20	$-\sqrt{2}k/4$	11	22	$3k/2$
4	20	$-\sqrt{6}k/3$	7	21	$-k/2$	11	23	k
4	21	$\sqrt{3}k/3$	8	8	$-1-k/4$	11	24	$-k/2$
5	5	-1	8	10	$-\sqrt{3}k/4$	12	12	$k/2$
5	17	$-k$	8	17	$-k/4$	12	22	$\sqrt{3}k/2$
5	18	$-k$	8	18	$k/2$	12	24	$\sqrt{3}k/2$
5	20	$\sqrt{6}k/6$	8	19	$\sqrt{3}k/4$	13	13	$3+k/2$

i	j		i	j	
14	14	$-2+k/2$	25	26	$-\sqrt{3}k/4$
15	15	2	26	26	$1+k/4$
15	26	$-\sqrt{6}k/3$	27	27	$k/2$
16	16	-1			
16	19	$-\sqrt{6}k/2$			
16	26	$\sqrt{3}k/3$			
17	17	$-1+k/2$			
17	25	$-\sqrt{2}/4 \cdot k$			
17	26	$\sqrt{6}k/4$			
18	18	$-1-k/4$			
18	21	$-\sqrt{3}k/4$			
18	25	$-\sqrt{2}k/2$			
19	19	$-1-k/2$			
19	25	$-\sqrt{6}k/4$			
19	26	$-\sqrt{2}k/4$			
20	20	$1-k/2$			
20	25	$-\sqrt{3}k/2$			
20	26	$-k/2$			
21	21	$1+k/4$			
21	26	$-\sqrt{2}k/2$			
22	22	-k			
22	27	$-\sqrt{6}k/2$			
23	23	$-k/2$			
24	24	k			
24	27	$\sqrt{6}k/2$			
25	25	$-1-k/4$			

Herrn Univ.-Doz. Dr. E. König danke ich für das Thema dieser Arbeit und für die zahlreichen Anleitungen, Rat-schläge und Diskussionen.

Lebenslauf

Am 1.3.1942 wurde ich in Eutingen/Baden als Sohn des Handelsvertreters Hugo Kremer geboren.

Nach dem Besuch der Volksschule in Eutingen und des Naturwissenschaftlichen Gymnasiums in Pforzheim wurde mir am 10. März 1962 das Reifezeugnis zugesprochen.

Im Wintersemester 1962/63 begann ich das Studium der Chemie in Erlangen, wo ich am 17. Dezember 1965 die Vorprüfung und am 16. Juli 1969 die Hauptprüfung für Diplom-Chemiker ablegte.

Seit August 1969 war ich wissenschaftlicher Mitarbeiter bei Herrn Univ.-Doz. Dr. E.König.

Am 10. Oktober 1970 heiratete ich die Studentin der Psychologie Karin Vogler.

Stefan Kremer

